

République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique  
جامعة الجبلاي بونعامة خميس مليانة  
Université de Djilali Bounaâma de Khemis Miliana  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de science de la matière



Mémoire  
MASTER ACADEMIQUE  
Filière : Physique  
Spécialité: Physique théorique

Thème

Fonctions, Rotation-vibrationnels énergies et  
propriétés thermodynamiques du potentiel  
via les intégrales de chemin écranté de Kratzer

Déposé

En septembre 2020

- Devant le jury composé de :

❖ M : R. FERMOUS	Dr. Univ. Khemis Miliana	Président
❖ M : M. DOUICI	Dr. Univ. Khemis Miliana	Examineur
❖ M : Ahmed DIAF	Prof. Univ. Khemis Miliana	Rapporteur

- Présenté par :

❖ Soumaya Guennoun

Année universitaire 2019/2020

## *Dédicaces*

### *Je dédie ce travail de fin d'étude*

Spécialement, à mes chers parents, ma mère et mon père.

Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

À mes sœurs, et À mes frères.

Ma famille paternelle Guennoun, Ma famille maternelle Guetji.

À mon Rapporteur Ahmed-Diaf, je le remercie pour toute son aide dans la réalisation de notre mémoire.

À tous mes camarades et à tous mes amis.

À tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour cette mémoire soit possible, je vous dis Merci.

*Soumaya Guennoun*

# Remerciements

*Ce travail de fin d'étude a été réalisé au département des Sciences de la matière de la faculté des Sciences et de la Technologie à l'université de Djilali Bounaâma de Khemis Miliana.*

*Avent toutes choses, je remercie DIEU, tout puissant de m'avoir donné la force ainsi que l'audace pour achever ce travail.*

*Ma gratitude s'adresse également aux membres de Ma famille pour leur soutien moral et tous les conseils pleins de bon sens qu'ils ont pu me prodiguer tout au long de ce travail de recherche.*

*Je tiens à remercier, mon Encadreur de mémoire Pr. Ahmed Diaf pour sa disponibilité, sa bienveillance, ces conseils avisés ses relectures attentives et son accompagnement précieux.*

*Egalement, je remercie les membres du jury : Dr Douici Mohamed et Dr Fermous Rachid pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leur propositions.*

*Mes remerciements s'étendent également à tous les enseignants du département des Sciences de la matière, pour tous les efforts fournis le long de mon cursus universitaire.*

*Je remercie toutes les personnes qui ont participé de près ou loins à la réalisation de ce travail.*

## ملخص

في إطار ميكانيكا الكم الغير النسبية بواسطة نظرية تكامل المسالك ل **Feynman**. قمنا بحساب طيف الطاقة و الدوال الموجية لكمون كراتزر للجزيئات **LiH** و **HCl** ، لا يقبل هذا الطيف حل بالنسبة للحالات  $\ell \neq 0$  و من اجل هذا طبقنا تقريب للحد المركزي و تقنية التحويل الزمان – المكاني. فانقلنا من مشكل معقد إلى آخر معروف مسبقا، و عليه نستعمل طيف الطاقة المتحصل عليه من اجل تحديد المقادير ترموديناميكية . و في الأخير نقارن نتائجنا مع النتائج المتحصل عليها سابقا.

## الكلمات المفتاحية

تكاملات المسار ، كمون كراتزر، الحالات الدورانية – الاهتزازية، الناشر، دالة **Green**، المقادير ترموديناميكية.

## Résumé

Dans le cadre de la mécanique quantique non relativiste via la méthode des intégrales de chemin de Feynman, nous calculerons les valeurs propres et les fonctions propres normalisées correspondantes au potentiel Ecrané de Kratzer proposé pour les molécules diatomiques : l'hydrure de lithium (LiH) et le chlorure d'hydrogène (HCl), le spectre d'énergie relatif à ce potentiel n'admet pas de solution exacte pour les états  $\ell \neq 0$ , pour cela nous avons utilisé une approximation du terme centrifuge et une transformation spatio-temporelle. Nous passerons d'un problème complexe à un autre déjà connu.

Par ailleurs, en utilisant le spectre d'énergie trouvé pour déterminer grandeurs thermodynamiques. Les résultats obtenus seront comparé avec ceux données dans la littérature.

## Mots clés

Intégrales de chemin, potentiel de Kratzer, états Rotation-vibrationnels, propagateur, fonction de Green, les grandeurs thermodynamiques.

## Abstract

In the framework of non-relativistic quantum mechanics and with Feynman's path integrals method. We will calculate the energy eigenvalues and the corresponding normalized eigenfunctions of a newly proposed screened Kratzer potential for lithium hydride (LiH) and hydrogen chloride (HCl) diatomic molecules. The path integrals of this potential does not admit exact solutions for states  $\ell \neq 0$ , for this, we have used two approximations schemes of the centrifugal term and the space-time transformation.

Moreover, by using the found energy spectrum we determine the thermodynamic quantities. The obtained results are in good agreement with those given in the literature.

### Key Words

Paths integrals, Kratzer potential, Rotation-vibrational states, Propagator, Green function, thermodynamic quantities.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>1 Généralités sur le formalisme des intégrales de chemin</b>	<b>8</b>
1.1 Introduction . . . . .	8
1.2 Propagateur . . . . .	8
1.2.1 Définition . . . . .	8
1.2.2 Forme discrète du propagateur . . . . .	11
1.3 Représentation du propagateur dans l'espace des phases-produit de Lie-Trotter . . . . .	12
1.4 Intégrale de chemin en coordonnées polaires . . . . .	15
1.5 Application . . . . .	20
<b>2 Spectre des énergies relatives aux états "<math>\ell</math>" pour le potentiel écranté de Kratzer</b>	<b>24</b>
2.1 Introduction . . . . .	24
2.2 Les transformations spatio-temporelles de Duru-Kleinert . . . . .	25
2.2.1 Transformation locale du temps en mécanique classique . . . . .	25
2.2.2 Concept du Promotor . . . . .	27
2.3 Expression générale du propagateur après l'introduction du double changement de variables $x \longrightarrow q$ et $t \longrightarrow s$ . . . . .	27
2.4 Exemple d'application . . . . .	30
2.5 Structure du potentiel écranté de Kratzer . . . . .	31
2.6 Fonction de Green et propagateur de Feynman . . . . .	32
2.7 Approximation du terme centrifuge . . . . .	33

---

2.8	Transformation Spatio-temporelle . . . . .	35
2.9	Spectre d'énergie et les fonctions d'ondes . . . . .	38
<b>3</b>	<b>Les propriétés de la thermodynamiques pour les molécules diatomiques</b>	
	<b>(<i>LiH</i>) et (<i>HCl</i>)</b>	<b>41</b>
3.1	Introduction . . . . .	41
3.2	Variables thermodynamiques . . . . .	42
3.3	Notions générales sur la thermodynamique . . . . .	42
3.3.1	Notion de température . . . . .	42
3.3.2	Notion de chaleur . . . . .	42
3.3.3	Notion de pression . . . . .	43
3.3.4	Notion de travail . . . . .	43
3.4	Différents types de transformation réversibles . . . . .	43
3.5	Principes de la thermodynamique . . . . .	44
3.5.1	Principe zéro (équilibre thermique) de la thermodynamique . . . . .	44
3.5.2	Première principe de la thermodynamique . . . . .	44
3.5.3	Deuxième principe de la thermodynamique . . . . .	44
3.5.4	Troisième principe de la thermodynamique . . . . .	45
3.6	Gaz parfait . . . . .	45
3.6.1	Hypothèse du gaz parfait (théorie cinétique) : . . . . .	45
3.6.2	Equation d'état d'un gaz parfait . . . . .	46
3.7	Fonctions thermodynamiques . . . . .	46
3.7.1	Fonction de partition . . . . .	46
3.7.2	Entropie . . . . .	47
3.7.3	Energie interne . . . . .	47
3.7.4	Enthalpie . . . . .	47
3.7.5	Energie libre . . . . .	47
3.7.6	Chaleur spécifique . . . . .	48
3.8	Molécules diatomiques . . . . .	48
3.9	Représentation graphique des fonctions thermodynamiques pour ( <i>LiH</i> ) et ( <i>HCl</i> ) . . . . .	48

---

3.9.1	Fonction de partition $Q$ . . . . .	49
3.9.2	Energie interne $U$ : . . . . .	50
3.9.3	Chaleur spécifique $C$ : . . . . .	52
3.9.4	Entropie $S$ : . . . . .	55
3.9.5	Energie libre $F$ : . . . . .	57
3.10	Discussion des résultats . . . . .	58
	<b>conclusion</b>	<b>58</b>



# Liste des tableaux

# Introduction

A la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, la mécanique classique était incapable d'expliquer plusieurs phénomènes physiques ( l'effet photoélectrique, l'effet Compton, le rayonnement du corps noir, le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène, etc...), il a été donc, nécessaire de formuler une nouvelle théorie pour donner des explications entières à ces phénomènes [1].

Trois formalismes mathématiques de la théorie quantique non relativiste ont été élaborés afin d'expliquer ces phénomènes : le formalisme de Schrödinger est basé sur une équation différentielle, où les opérateurs sont fixes et les états évoluent dans le temps. D'autre part, le formalisme de Heisenberg est basé principalement sur l'algèbre des matrices, où les opérateurs évoluent dans le temps et les états sont fixés, un troisième formalisme de la mécanique quantique a été développée vers 1948 par Feynman [2, 3].

Feynman a proposé une formulation lagrangienne de la mécanique quantique non relativiste, il a imaginé une expérience semblable à celle des interférences de Young, mais dans laquelle la lumière monocromatique est remplacée par un faisceau d'électrons, Ces électrons sont captés par un détecteur placé à différentes distances  $\mathbf{x}$  du centre de l'écran.

La mécanique quantique (expérimentalement) prédit que la probabilité de détection  $P(x)$  avec les deux fentes ouvertes ne vaut pas la somme des deux probabilités  $P_1(x)$  et  $P_2(x)$  avec chacune des fentes individuellement, nous pouvons conclure que le faisceau d'électron est comporté comme un faisceau de lumière monocromatique. Dans le but de donner un sens physique à ces résultats, Feynman a introduit la notion d'amplitude de probabilité complexe  $\Psi(x)$ , où  $P(x)$  n'est autre que son module au carré  $|\Psi(x)|^2$  où  $\Psi(x)$  peut être donnée par une somme d'une infinité d'amplitudes partielles  $\Psi_1(x)$  et  $\Psi_2(x)$  associées à chacun des chemins d'espace-temps. L'expérience précédente peut être étendue au cas d'un écran comportant un grand nombre des fentes. L'amplitude de probabilité totale,

correspondant à tous les chemins possibles, est donnée par la somme des contributions des amplitudes partielles relatives à toutes les fentes.

Par ailleurs, le formalisme de Feynman basé sur le principe de la superposition [2, 3] et essentiellement basé sur la notion de propagateur, ce dernier qui représente physiquement l'amplitude de probabilité d'une particule se déplaçant d'un point espace-temps à un autre, mais qu'il ne semblait avoir aucun rôle important dans la mécanique quantique. Il a ensuite avancé que cette situation pourrait être corrigée si le propagateur de la mécanique quantique correspondait à  $[\exp(\frac{iS}{\hbar})]$  où  $S$  est l'action classique évaluées le long du chemin classique [4] donnée par  $S = \int Ldt$  où  $L$  est lagrangien de la particule.

L'application des intégrales de chemin aux problèmes de la particule libre et de l'oscillateur harmonique s'est faite avec succès. Cependant, ce formalisme a rencontré énormément de difficultés dans l'étude des autres problèmes, jusqu'à l'introduction en 1979, de la transformation spatio-temporelles de Duru et Kleinert [5] pour construire le propagateur de Feynman associé au problème de l'atome d'hydrogène. Le succès de calcul de ce propagateur marqua un tournant important dans le développement du formalisme des intégrales de chemin. Des exemples de problèmes non relativistes ou relativistes résolus exactement à l'aide de cette transformation spatio-temporelle de Duru et Kleinert sont donnés dans la référence [6]. La méthode de Duru-Kleinert a permis à l'intégrale de chemin de jeter des ponts aux domaines contigus de la physique mathématique et la physique théorique, il est donc nécessaire de mettre en œuvre des méthodes d'approximation puisque plusieurs intégrales de chemin ne sont pas encore résolues exactement, donc nous permettant d'approcher le résultat exact avec de bonnes précisions. En particulier dans l'espace tridimensionnel lorsque le moment cinétique  $\ell \neq 0$ , ceci est dû à la présence du terme centrifuge ( $1/r^2$ ).

Dans la littérature, plusieurs travaux ont été réalisé sur le potentiel écranté de Kratzer, déduit du potentiel original et on a trouvé le spectre d'énergie et les paramètres thermodynamiques.

L'objet de ce travail est la détermination du spectre des énergies relatives aux états " $\ell$ " pour le potentiel écranté de Kratzer et les fonctions des grandeurs thermodynamiques.

Ce mémoire comporte trois chapitres : le premier chapitre donne une brève introduction puis la présentation de généralités sur le formalisme des intégrales de chemin

---

notamment la forme générale de propagateur dans l'espace des phases et la structure générale de propagateur en coordonnées polaires. Dans le deuxième chapitre, nous exposerons la transformation spatio-temporelle ensuite nous déterminerons les valeurs propres et les fonctions propres des états " $\ell$ " normalisées correspondantes au potentiel écranté de Kratzer. Dans le troisième chapitre, nous étudierons les différentes propriétés de la thermodynamique et nous déterminerons une nouvelle expression du spectre d'énergie contenant des paramètres thermodynamiques pour les molécules diatomique : l'hydruire de lithium ( $LiH$ ) et le chlorure d'hydrogène ( $HCl$ ).

# Chapitre 1

## Généralités sur le formalisme des intégrales de chemin

### 1.1 Introduction

En 1933, Dirac a remarqué que l'action joue un rôle très important dans la mécanique classique mais qu'il ne semblait avoir aucun rôle central dans la mécanique quantique. En 1948 Richard Feynman a développé la proposition de Dirac [2] et a présenté un troisième formalisme de la mécanique quantique. En effet, ce formalisme de Feynman a mis en correspondance de façon très explicite les deux mécaniques quantique et classique.

Le but principal dans ce chapitre est de présenter des généralités sur cette formulation.

### 1.2 Propagateur

#### 1.2.1 Définition

Le propagateur pour une particule non-relativiste, qui contient toute la dynamique du système et qui est interprété comme l'amplitude de probabilité pour que la particule, à une dimension, en mouvement sous l'action d'un potentiel  $V(x, t)$  part de  $x_a$  à l'instant  $t_a$ , arrive à  $x_b$  à l'instant  $t_b$ .

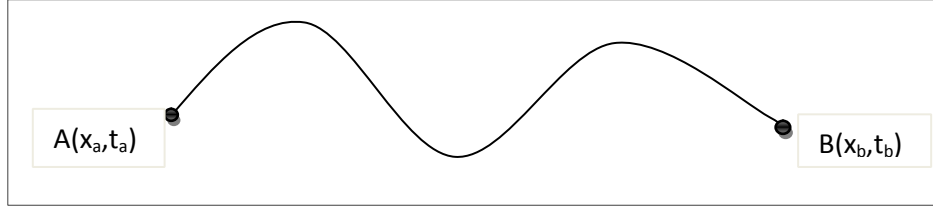


fig 1.1 : Le chemin possible

Le mouvement de la particule est régi par le lagrangien.

$$L = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - V(x, t). \quad (1.1)$$

Une variable spécifique  $S$  à chaque chemin est donnée par l'expression :

$$S = \int_{t_a}^{t_b} L(x, \dot{x}, t) dt, \quad (1.2)$$

Est minimale. En d'autres termes, la variation de l'action

$$\delta S = S(x + \delta x) - S(x) = 0, \quad (1.3)$$

Avec la condition que les points extrêmes soient fixes, nous avons :

$$\delta x(t_b) = \delta x(t_a) = 0 \quad (1.4)$$

Au premier ordre en  $\delta x$ , nous avons :

$$\begin{aligned} S(x + \delta x) &= \int_{t_a}^{t_b} L(x + \delta x, \dot{x} + \delta \dot{x}, t) dt, \\ &= \int_{t_a}^{t_b} \left[ L(x, \dot{x}, t) + \delta \dot{x} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} + \delta x \frac{\partial L}{\partial x} \right] dt, \\ &= S(x) + \int_{t_a}^{t_b} \left[ \delta \dot{x} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} + \delta x \frac{\partial L}{\partial x} \right] dt. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Après une intégration par partie, la variation de l'action devient

$$\delta S = \left[ \partial x \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right]_{t_a}^{t_b} - \int_{t_a}^{t_b} \delta x \left[ \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) - \frac{\partial L}{\partial x} \right] dt. \quad (1.6)$$

Lorsque  $\delta x$  égale à zéro aux deux points initial et final, donc le premier terme  $\left[ \partial x \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right]_{t_a}^{t_b}$  de l'équation (1.6) est nul. De plus  $\delta x$  peut prendre n'importe quelle valeur entre  $x_a$  et  $x_b$ . La condition suivante est toujours satisfaite,

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0. \quad (1.7)$$

Cette équation est appelée équation d'Euler-Lagrange du mouvement de la particule.

En mécanique quantique, ce n'est pas seulement le chemin pour lequel l'action est maximale qui est important mais tous les chemins possibles [7]. On associe à chacun de ces chemins une amplitude de probabilité partielle  $\Phi [x(t)]$  donnée par :

$$\Phi [x(t)] = C e^{(i/\hbar)S[x(t)]}. \quad (1.8)$$

Où  $S$  est l'action associée au chemin et  $C$  est une constante.

Par la définition, de la probabilité de transition  $P(b, a)$  lors que la particule passe du point  $x_a$  à l'instant  $t_a$  au point  $x_b$  à l'instant  $t_b$  est donnée par

$$P(b, a) = |K(b, a)|^2. \quad (1.9)$$

où  $K(b, a)$  est l'amplitude ou propagateur. Cette amplitude est la somme des contributions  $\Phi [x(t)]$  de chaque chemin

$$K(b, a) = \sum_{\substack{\text{sur tous les chemins de} \\ a \text{ à } b}} \Phi [x(t)]. \quad (1.10)$$

Comme les chemins sont très proches les uns des autres, la somme peut être remplacée par une intégrale. Ainsi, nous obtenons l'expression du propagateur

$$K(b, a) = \int \mathfrak{D}[x(t)] \exp \left[ \frac{i}{\hbar} S[x(t)] \right], \quad (1.11)$$

Où  $\mathfrak{D}[x(t)]$  est la mesure différentielle relative à tous les chemins.

### 1.2.2 Forme discrète du propagateur

Considérons une particule se déplace entre deux points  $x_a$  et  $x_b$  dans un intervalle de temps  $[t_a, t_b]$ , en divisant cette intervalle en "N" intervalles égaux de la largeur  $\varepsilon$ . Il est possible de définir une somme sur tous les chemins construits de cette manière en prenant une intégrale multiple sur toutes les valeurs de  $x(t_n)$  pour  $n$  variant de 1 à  $N - 1$ , avec :

$$\begin{aligned} t_0 = t_a & \quad x_0 = x_a & \quad \varepsilon = t_{n+1} - t_n \\ t_N = t_b & \quad x_N = x_b & \quad N\varepsilon = t_b - t_a \end{aligned}$$

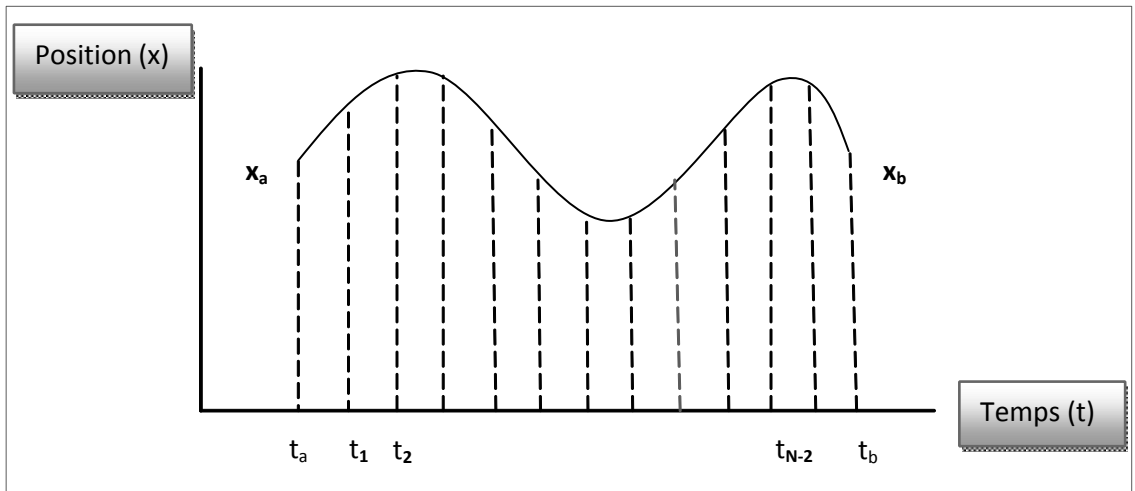


fig 1.2 : Chemin espace-temps

Après Dirac, le propagateur relatif à une particule se déplaçant entre deux points très voisins et soumis à un potentiel  $V(x)$  peut s'écrire comme [8, 9] :

$$\begin{aligned} K(x_{n+1}, t_{n+1}; x_n, t_n) &= K(x_{n+1}, x_n; \varepsilon) \\ &= \left( \frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{i\varepsilon}{\hbar} \left[ \frac{m(x_{n+1} - x_n)^2}{2\varepsilon^2} - V(x_n) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (1.12)$$



D'après décomposition de l'intervalle  $[t_a, t_b]$  en  $N$  intervalle égaux nous conduit au propagateur globale

$$K(x_b, t_b, x_a, t_a) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{1/2} \int \dots \int \prod_{n=1}^{N-1} \frac{dx_n}{\left( \frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{-1/2}} \exp \left\{ \frac{i\varepsilon}{\hbar} \left[ \frac{m(x_{n+1} - x_n)^2}{2\varepsilon^2} - V(x_n) \right] \right\}. \quad (1.13)$$

Où

$$S[x(t)] = \sum_{n=1}^N S(x_n, x_{n-1}; \varepsilon) = \sum_{n=1}^N \left[ \frac{m(x_n - x_{n-1})^2}{2\varepsilon} - \varepsilon V(x_n) \right]. \quad (1.14)$$

D'une manière condensée

$$K(x_b, t_b, x_a, t_a) = \int \mathfrak{D}[x(t)] \exp \left[ \frac{i}{\hbar} S[x(t)] \right], \quad (1.15)$$

Où

$$\mathfrak{D}[x(t)] = \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{1/2} \prod_{n=1}^{N-1} \frac{dx_n}{\left( \frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{-1/2}}. \quad (1.16)$$

Où  $\mathfrak{D}$  est la mesure différentielle.

### 1.3 Représentation du propagateur dans l'espace des phases-produit de Lie-Trotter

Le propagateur de Feynman n'est autre que l'élément de matrice de l'opérateur évolution dans le temps entre deux états  $|x'\rangle$  et  $|x''\rangle$ ,

$$K(x'', t'', x', t') = \begin{cases} \langle x'' | e^{\frac{-i\hat{H}T}{\hbar}} | x' \rangle & \text{pour } t'' > t' \\ 0 & \text{pour } t'' < t' \end{cases} \quad (1.17)$$

Avec :

$$T = t'' - t' \quad (1.18)$$

$T$  est le temps dans lequel, il s'effectue le passage  $|x', t'\rangle \longrightarrow |x'', t''\rangle$

Où l'observable  $\hat{H}$  s'écrit comme :

$$\begin{aligned}\hat{H} &= E_C + \hat{V} \\ &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}\end{aligned}\tag{1.19}$$

$E_C$  est l'énergie cinétique de la particule

$\hat{V}$  est l'énergie potentiel de la particule

L'aide de Feynman à utiliser ce qu'on appelle la formule de Trotter qui stipule que :

$$e^{A+B} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left( e^{\frac{A}{N}} e^{\frac{B}{N}} \right)^N.\tag{1.20}$$

Ceci nous permet de mettre le propagateur  $K(x'', t'', x', t') = \langle x'' | e^{\frac{-iHT}{\hbar}} | x' \rangle$  sous forme d'intégrale multiple de Reinman de dimension  $N$ , en décomposant l'opérateur d'évolution en un produit de  $N$  opérateur infinitésimaux ( produit de Lie-Trotter ) [10] :

$$K(x'', t'', x', t') = \lim_{N \rightarrow \infty} \langle x'' | e^{\frac{-\lambda \hat{p}^2}{2mN}} e^{\frac{-\lambda \hat{V}}{N}} \dots \dots \dots e^{\frac{-\lambda \hat{p}^2}{2mN}} e^{\frac{-\lambda \hat{V}}{N}} | x' \rangle,\tag{1.21}$$

Où

$$\lambda = \frac{i(t'' - t')}{\hbar} = \frac{iT}{\hbar},\tag{1.22}$$

En injectant la relation de fermeture ( $N - 1$ ) fois :

$$\int |x_n\rangle \langle x_n| = 1,\tag{1.23}$$

Donc :

$$\begin{aligned}K(x'', t''; x', t') &= \lim_{N \rightarrow \infty} \int dx_{N-1} \langle x'' | e^{\frac{-\lambda \hat{p}^2}{2mN}} e^{\frac{-\lambda \hat{V}}{N}} | x_{N-1} \rangle \\ &\times \int dx_{N-2} \langle x_{N-1} | e^{\frac{-\lambda \hat{p}^2}{2mN}} e^{\frac{-\lambda \hat{V}}{N}} | x_{N-2} \rangle \dots \\ &\times \dots \int dx' \langle x_1 | e^{\frac{-\lambda \hat{p}^2}{2mN}} e^{\frac{-\lambda \hat{V}}{N}} | x' \rangle,\end{aligned}\tag{1.24}$$

Où encore

$$K(x'', t''; x', t') = \lim_{N \rightarrow \infty} \int \dots \int \prod_{n=1}^N \exp[-\lambda V(x_{n-1})] \quad (1.25)$$

$$\langle x_n | \exp \left[ -\frac{\lambda \widehat{p}^2}{2mN} \right] | x_{n-1} \rangle \prod_{n=1}^{N-1} dx_n.$$

Maintenant, en injectant la relation de fermeture de l'espace et des impulsions pour calcul l'élément de matrice de l'opérateur énergie cinétique :

$$\langle x_n | \exp \left[ -\frac{\lambda \widehat{p}^2}{2mN} \right] | x_{n-1} \rangle = \int \langle x_n | \exp \left[ -\frac{\lambda \widehat{p}^2}{2mN} \right] | p_n \rangle \langle p_n | x_{n-1} \rangle dp_n, \quad (1.26)$$

En remplaçant la valeur  $\langle x_n | p_n \rangle$  par son expression :

$$\langle x_n | p_n \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} x_n p_n}, \quad (1.27)$$

Et la valeur  $\langle p_n | x_{n-1} \rangle$  donné par :

$$\langle p_n | x_{n-1} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar} x_{n-1} p_n}, \quad (1.28)$$

L'expression (1.26) devient :

$$\langle x_n | \exp \left[ -\frac{\lambda \widehat{p}^2}{2mN} \right] | x_{n-1} \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \left( \frac{\lambda p_n^2}{2mN} - p_n(x_n - x_{n-1}) \right) \right] dp_n, \quad (1.29)$$

En utilisant l'intégrale suivant sachant que :

$$\int e^{-\alpha x^2 - \beta x} dx = e^{-\frac{\beta^2}{4\alpha}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad (1.30)$$

La relation (1.29) devient :

$$\langle x_n | \exp \left[ -\frac{\lambda \widehat{p}^2}{2mN} \right] | x_{n-1} \rangle = \sqrt{\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon}} \exp \left[ \frac{im}{2\hbar \varepsilon} (x_n - x_{n-1})^2 \right], \quad (1.31)$$

La substitution de (1.31) dans (1.25) donne :

$$K(x'', t'', x', t') = \lim_{N \rightarrow \infty} \int \dots \int \prod_{n=1}^N \left[ \frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right]^{1/2} \exp \left[ \frac{im}{2\hbar \varepsilon} (x_n - x_{n-1})^2 - \varepsilon V(x_n) \right] \prod_{n=1}^{N-1} dx_n. \quad (1.32)$$

On utilise la relation suivante, le passage du produit d'exponentielles à l'exponentielle de la somme :

$$\prod_{n=1}^N e^{i\omega_n} = \exp \left\{ i \sum_{n=1}^N \omega_n \right\}, \quad (1.33)$$

Donc nous permet enfin de ramener le propagateur à la forme

$$K(x'', t'', x', t') = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[ \frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right]^{\frac{N}{2}} \int \dots \int \exp \left[ \sum_{n=1}^N \frac{im}{2\hbar \varepsilon} (x_n - x_{n-1})^2 - \varepsilon V(x_n) \right] \prod_{n=1}^{N-1} dx_n. \quad (1.34)$$

## 1.4 Intégrale de chemin en coordonnées polaires

Les systèmes physiques sont invariants par rotation après une transformation des coordonnées polaires, Il est naturel de se demander si une telle transformation en coordonnées polaires est possible aussi avec une intégrale de chemin.

Nous allons aborder maintenant l'intégrale de chemin à deux dimensions en coordonnées polaires. Pour cela, considérons deux instants  $t'$  et  $t''$  tels que  $t' < t''$  et  $t'' - t' = T$ , le propagateur de Feynman d'une particule de masse  $m$  se déplaçant dans un espace à deux dimensions dans un potentiel  $V(\vec{q}) = V(x, y)$ . Ce dernier est donné par

$$K(\vec{q}'', \vec{q}'; T) = \lim_{N \rightarrow \infty} A_N \int \dots \int \prod_{j=1}^{N-1} d\vec{q}_j \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \sum_{j=1}^N S_j \right], \quad (1.35)$$

Avec l'action élémentaire donnée par la forme :

$$S_j = \frac{m}{2\varepsilon} \left( \vec{q}_j - \vec{q}_{j-1} \right)^2 - \varepsilon V(\vec{q}_j), \quad (1.36)$$

Avec les conditions aux limites :

$$\begin{cases} \vec{q}' = \vec{q}_0 \\ \vec{q}'' = \vec{q}_N \end{cases} \quad (1.37)$$

Où  $A_N = \left[ \frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right]^{N/2}$  est la constante de normalisation.

Pour passer des coordonnées cartésiennes  $(x, y)$  au coordonnées polaires  $(r, \theta)$  nous devons utiliser la règle du point milieu (mid-point). Nous devons également garder dans la transformation les termes au plus des mêmes ordres que  $\varepsilon$ .

La notion du point milieu (mid-point) donnée par la formule

$$\tilde{r}_j = \frac{r_j + r_{j-1}}{2}, \quad (1.38)$$

Alors,

$$\begin{aligned} 4\tilde{r}_j^2 &= r_j^2 + r_{j-1}^2 + 2r_j r_{j-1}, \\ &= (r_j - r_{j-1})^2 + 4r_j r_{j-1} \end{aligned} \quad (1.39)$$

Où

$$r_j r_{j-1} = \tilde{r}_j^2 - \frac{(\Delta r_j)^2}{4}, \quad (1.40)$$

Où toutes les quantités doivent être calculées à ce point milieu, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \left( \Delta \vec{q}_j \right)^2 &= \left( \vec{q}_j - \vec{q}_{j-1} \right)^2 \\ &= \vec{q}_j^2 + \vec{q}_{j-1}^2 - 2q_j q_{j-1} \cos \Delta \theta_j, \end{aligned} \quad (1.41)$$

Avec

$$\Delta \theta_j = \theta_j - \theta_{j-1}, \quad (1.42)$$

Ou encore

$$\left( \Delta \vec{q}_j \right)^2 = \vec{q}_j^2 + \vec{q}_{j-1}^2 - 2q_j q_{j-1} + 2q_j q_{j-1} (1 - \cos \Delta \theta_j), \quad (1.43)$$

En coordonnées polaires, nous avons :

$$\left(\Delta \vec{q}_j\right)^2 = r_j^2 + r_{j-1}^2 - 2r_j r_{j-1} + 2r_j r_{j-1}(1 - \cos \Delta\theta_j), \quad (1.44)$$

Avec,  $q_j = \left\| \vec{q}_j \right\| = r_j$

L'expression (1.44) devient :

$$\left(\Delta \vec{q}_j\right)^2 = (\Delta r_j)^2 + 2r_j r_{j-1}(1 - \cos \Delta\theta_j), \quad (1.45)$$

En utilisant un développement en séries de puissances :

$$\cos(\Delta\theta_j) = 1 - \frac{(\Delta\theta_j)^2}{2!} + \frac{(\Delta\theta_j)^4}{4!} + \dots \quad (1.46)$$

En remplaçant les expressions (1.40) et (1.46) dans l'expression (1.45) :

$$\begin{aligned} \left(\Delta \vec{q}_j\right)^2 &= (\Delta \vec{r}_j)^2 \\ &= (\Delta r_j)^2 + \left[ 2\tilde{r}_j^2 - \frac{(\Delta r_j)^2}{2} \right] \left[ \frac{(\Delta\theta_j)^2}{2!} - \frac{(\Delta\theta_j)^4}{4!} + \dots \right], \end{aligned} \quad (1.47)$$

Après la multiplication et la simplification on trouve l'expression suivante :

$$\begin{aligned} \left(\Delta \vec{q}_j\right)^2 &= (\Delta \vec{r}_j)^2 \\ &= (\Delta r_j)^2 + \tilde{r}_j^2 (\Delta\theta_j)^2 - \frac{1}{12} \tilde{r}_j^2 (\Delta\theta_j)^4 - \frac{1}{4} (\Delta r_j)^2 (\Delta\theta_j)^2. \end{aligned} \quad (1.48)$$

On ne peut pas prendre le terme supérieur car ils conduisent à des contributions en  $\varepsilon^2$  et  $\varepsilon^3$ .

Alors, on peut exprimer l'action élémentaire comme :

$$S_j = \frac{m}{2\varepsilon} [(\Delta r_j)^2 + \tilde{r}_j^2 (\Delta\theta_j)^2] - \varepsilon \tilde{V}_j - \frac{m}{8\varepsilon} \left[ (\Delta r_j)^2 (\Delta\theta_j)^2 + \frac{\tilde{r}_j^2}{3} (\Delta\theta_j)^4 \right], \quad (1.49)$$

Maintenant nous pouvons développer  $\exp \left[ \frac{i}{\hbar} \sum_j S_j \right]$  qui peut mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \sum_j S_j \right] &= \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \left\{ \frac{m}{2\varepsilon} [(\Delta r_j)^2 + \tilde{r}_j^2 (\Delta \theta_j)^2] - \varepsilon \tilde{V}_j \right\} \right] \\ &\times \left\{ 1 - \frac{im}{8\varepsilon \hbar} \left[ (\Delta r_j)^2 (\Delta \theta_j)^2 + \frac{\tilde{r}_j^2}{3} (\Delta \theta_j)^4 \right] \right\}, \end{aligned} \quad (1.50)$$

Nous définissons maintenant l'élément de surface  $d\vec{q}_j$  en coordonnées polaires comme suit :

$$d\vec{q}_j = dx_j dy_j = r_j dr_j d\theta_j, \quad (1.51)$$

Transformons maintenant la mesure du système

$$\prod_{j=1}^{N-1} dx_j dy_j = \prod_{j=1}^{N-1} r_j dr_j d\theta_j, \quad (1.52)$$

Pour écrire l'expression  $\prod_{j=1}^{N-1} r_j dr_j d\theta_j$  en fonction de point milieu nous pouvons développer  $\prod_{j=1}^{N-1} r_j$  comme suit :

$$\begin{aligned} \prod_{j=1}^{N-1} r_j &= r_1 r_2 \dots r_{N-1} = \frac{r_0^{1/2}}{r_0^{1/2}} (r_1^{1/2} r_1^{1/2}) (r_2^{1/2} r_2^{1/2}) \dots (r_{N-1}^{1/2} r_{N-1}^{1/2}) \frac{r_N^{1/2}}{r_N^{1/2}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{r_0 r_N}} \prod_{j=1}^N (r_j r_{j-1})^{1/2}, \end{aligned} \quad (1.53)$$

En remplaçant l'expression (1.40) dans (1.53) on obtient :

$$\begin{aligned} \prod_{j=1}^{N-1} r_j &= \frac{1}{\sqrt{r_0 r_N}} \prod_{j=1}^N \left[ \tilde{r}_j^2 - \frac{(\Delta r_j)^2}{4} \right]^{1/2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{r_0 r_N}} \prod_{j=1}^N \tilde{r}_j \left[ 1 - \frac{(\Delta r_j)^2}{4\tilde{r}_j^2} \right]^{1/2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{r_0 r_N}} \prod_{j=1}^N \tilde{r}_j \left[ 1 - \frac{(\Delta r_j)^2}{8\tilde{r}_j^2} \right], \end{aligned} \quad (1.54)$$

D'où

$$\prod_{j=1}^{N-1} dx_j dy_j = \frac{1}{\sqrt{r_0 r_N}} \prod_{j=1}^N \tilde{r}_j \left[ 1 - \frac{(\Delta r_j)^2}{8\tilde{r}_j^2} \right] \prod_{j=1}^{N-1} dr_j d\theta_j \quad (1.55)$$

Donc le propagateur s'exprime également comme :

$$\begin{aligned} K(r'', \theta'', r', \theta'; T) &= \frac{1}{\sqrt{r_0 r_N}} \lim_{N \rightarrow \infty} A_N \int \dots \int \prod_{j=1}^{N-1} dr_j d\theta_j \prod_{j=1}^N \tilde{r}_j \times \\ &\exp \left[ \frac{i}{\hbar} \left\{ \frac{m}{2\varepsilon} [(\Delta r_j)^2 + \tilde{r}_j^2 (\Delta \theta_j)^2] - \varepsilon \tilde{V}_j \right\} \right] \\ &\times \prod_{j=1}^N \left\{ 1 - \frac{im}{8\hbar\varepsilon} \left[ (\Delta r_j)^2 (\Delta \theta_j)^2 + \frac{\tilde{r}_j^2}{3} (\Delta \theta_j)^4 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (1.56)$$

Toute fois l'intégrale sur  $dr_j d\theta_j$  sera remplacé par celle relation à  $d\Delta r_j d\Delta \theta_j$  (relation de la démocratie) on utilise la méthode de Laughlin-schulman qui consiste à intégrer sur  $(\Delta r_j)$  et  $(\Delta \theta_j)$  via la relation :

$$\int \mu^{2n} e^{-\frac{\alpha}{2\beta}\mu^2} d\mu = \frac{(2n-1)!!}{(\alpha/\beta)^n} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\alpha}{2}\frac{\mu^2}{\beta}} d\mu \quad (1.57)$$

$$\text{Dans notre cas : } \beta = -\frac{\hbar\varepsilon}{im} \text{ et } \alpha = \begin{cases} 1 \\ \text{où} \\ \tilde{r}_j^2 \end{cases}$$

On a la contribution du terme :

$$(\Delta r_j)^2 \longrightarrow \frac{i\hbar\varepsilon}{m}, \quad (\Delta \theta_j)^2 \longrightarrow \frac{i\hbar\varepsilon}{m\tilde{r}_j^2}, \quad (\Delta \theta_j)^4 \longrightarrow \frac{3}{\tilde{r}_j^4} \left[ \frac{i\hbar\varepsilon}{m} \right]^2$$

En rassemblant toutes les contributions précédentes et on remplace l'expression suivante dans la relation de propagateur (1.56)

$$1 + \frac{i\hbar\varepsilon}{8m\tilde{r}_j^2} + \dots \cong \exp \left[ \frac{i\hbar\varepsilon}{8m\tilde{r}_j^2} \right], \quad (1.58)$$

Alors, nous permet enfin de ramener le propagateur à la forme :

$$\begin{aligned} K(r'', \theta'', r', \theta'; T) &= \frac{1}{\sqrt{r_0 r_N}} \lim_{N \rightarrow \infty} A_N \int \dots \int \prod_{j=1}^{N-1} dr_j d\theta_j \times \prod_{j=1}^N \tilde{r}_j \times \\ &\exp \left[ \frac{i}{\hbar} \left\{ \frac{m}{2\varepsilon} [(\Delta r_j)^2 + \tilde{r}_j^2 (\Delta \theta_j)^2] - \varepsilon (\tilde{V}_j + \Delta V_j) \right\} \right]. \end{aligned} \quad (1.59)$$



Donc la correction quantique sur la mesure est définie comme suit :

$$\Delta V_j = -\frac{\hbar^2}{8m\tilde{r}_j^2}. \quad (1.60)$$

## 1.5 Application

Van-Vleck-Pauli-Morette ont, proposé une méthode rapide pour arriver à l'expression du propagateur relatif à des systèmes physiques soumis à des potentiels de la forme :

$$V(q) = \sum_{i=1}^N a_i q^{2i}.$$

Pour des lagrangiens de formes quadratiques en  $x$  et  $\dot{x}$  nous utilisons la formule de Van-Vleck-Pauli-Morette pour calculer le propagateur en fonction de l'action classique, ce dernier est donné par :

$$S_{cl} = \int_{t'}^{t''} L(x_{cl}, \dot{x}_{cl}) dt, \quad (1.61)$$

Où  $x_{cl}$  satisfait l'équation d'Euler-Lagrange.

Nous pouvons donner la formule de Von-Vleck-Pauli-Morette comme suit :

$$K(r_b, t_b; r_a, t_a) = \left[ \frac{1}{2\pi i \hbar} \det \frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial q_i \partial q_j} \right]^{\frac{D}{2}} e^{i S_{cl}}, \quad (1.62)$$

Sachant que  $D$  est la dimension

Où :  $q_{i,j}$  prend les valeurs  $x_a, x_b, y_a, y_b$ .

Afin d'illustrer cette méthode, nous l'appliquons au lagrangien de l'oscillateur harmonique à deux dimensions, puisque la notion de l'oscillateur harmonique est très importante dans la mécanique quantique. En effet, elle peut intervenir dans la description de nombreux phénomènes [11], ce dernier est donné par :

$$L(x, y; \dot{x}, \dot{y}) = \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2) - \frac{m}{2} \omega^2 (x^2 + y^2), \quad (1.63)$$

En tenant compte des conditions aux limites, avec  $t \in [0, T]$

$$x(T) = x_T, y(T) = y_T, x(0) = x_0, y(0) = y_0$$

Les équations du mouvement à deux dimensions donnent :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0 \implies \ddot{x} + \omega^2 x = 0 \quad (1.64)$$

Et

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{y}} \right) - \frac{\partial L}{\partial y} = 0 \implies \ddot{y} + \omega^2 y = 0 \quad (1.65)$$

Les solutions de ces équations sont :

$$x_{cl}(t) = A \cos(\omega t) + \beta \sin(\omega t), \quad (1.66)$$

Et

$$y_{cl}(t) = A' \cos(\omega t) + \beta' \sin(\omega t), \quad (1.67)$$

On détermine les constantes  $A$ ,  $A'$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$  à partir des conditions aux limites, On trouve

$$x(0) = x_0 = A \quad (1.68)$$

Et

$$\begin{aligned} x(T) &= x_T = x_0 \cos(\omega T) + \beta \sin(\omega T) \\ \implies \beta &= \frac{x_T - x_0 \cos(\omega T)}{\sin(\omega T)}, \end{aligned} \quad (1.69)$$

Et

$$y(0) = y_0 = A' \quad (1.70)$$

Et

$$\begin{aligned} y(T) &= y_T = y_0 \cos(\omega T) + \beta' \sin(\omega T) \\ \implies \beta' &= \frac{y_T - y_0 \cos(\omega T)}{\sin(\omega T)}, \end{aligned} \quad (1.71)$$

Donc :

$$\begin{cases} x_{cl}(t) = \frac{x_T \sin(\omega t) + x_0 \sin(\omega(T-t))}{\sin(\omega T)} \\ y_{cl}(t) = \frac{y_T \sin(\omega t) + y_0 \sin(\omega(T-t))}{\sin(\omega T)} \end{cases} \quad (1.72)$$

D'autre part :

$$\begin{cases} \dot{x}_{cl}(t) = \frac{x_T \omega \cos(\omega t) - x_0 \omega \cos(\omega(T-t))}{\sin(\omega T)} \\ \dot{y}_{cl}(t) = \frac{y_T \omega \cos(\omega t) - y_0 \omega \cos(\omega(T-t))}{\sin(\omega T)} \end{cases} \quad (1.73)$$

Par conséquent, l'action classique à deux dimensions est donnée par :

$$\begin{aligned} S_{cl} &= \int_0^T L(x, y; \dot{x}, \dot{y}) \quad (1.74) \\ &= \int_0^T \left[ \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2) + \frac{m}{2} \omega^2 (x^2 + y^2) \right] dt \\ &= \frac{m}{2} \int_0^T x (\ddot{x} + \omega^2 x) dt + \frac{m}{2} \int_0^T y (\ddot{y} + \omega^2 y) dt + \frac{m}{2} [\dot{x}x + \dot{y}y]_0^T \\ &= \frac{m}{2} [\dot{x}(T)x_T + \dot{y}(T)y_T - \dot{x}(0)x_0 + \dot{y}(0)y_0] \\ &= \frac{m\omega}{2 \sin(\omega T)} [(x_T^2 + x_0^2 + y_T^2 + y_0^2) \cos(\omega T) - 2x_T x_0 - 2y_T y_0], \end{aligned}$$

Maintenant on calcule le déterminant :

$$\begin{aligned} \det \frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial q_i \partial q_f} &= \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial x_0 \partial x_T} & \frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial x_0 \partial y_T} \\ \frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial y_0 \partial x_T} & \frac{\partial^2 S_{cl}}{\partial y_0 \partial y_T} \end{vmatrix} \quad (1.75) \\ &= \begin{vmatrix} \frac{-m\omega}{\sin \omega T} & 0 \\ 0 & \frac{-m\omega}{\sin \omega T} \end{vmatrix} \\ &= \left( \frac{m\omega}{\sin \omega T} \right)^2, \end{aligned}$$

Le propagateur est défini par l'expression suivante :

$$\begin{aligned} K(r_b, t_b; r_a, t_a) &= \frac{1}{2\pi i \hbar} \left( \frac{m\omega}{\sin(\omega T)} \right)^2 \quad (1.76) \\ &\times \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \frac{m\omega}{2 \sin(\omega T)} [(x_T^2 + x_0^2 + y_T^2 + y_0^2) \cos(\omega T) - 2x_T x_0 - 2y_T y_0] \right\}. \end{aligned}$$

Ceci est le propagateur relatif de l'oscillateur harmonique à deux dimensions.

# Chapitre 2

## Spectre des énergies relatives aux états " $\ell$ " pour le potentiel écranté de Kratzer

### 2.1 Introduction

L'étude des solutions de l'équation de Schrödinger avec des techniques récentes a fait l'objet de plusieurs travaux. Ces solutions jouent un rôle primordial en mécanique quantique, car elles contiennent toutes les informations nécessaires concernant le système quantique étudié.

Les solutions analytiques exactes des équations d'ondes avec certains potentiels de type exponentiel sont impossible à trouver pour l'état " $\ell \neq 0$ " [12], des méthodes d'approximations doivent être utilisées pour traiter le terme centrifuge.

Le but de ce chapitre est de déterminer, dans le cas du potentiel écranté de Kratzer et via les intégrales de Feynman, le spectre des états " $\ell$ " ainsi que les fonctions d'ondes correspondantes.

## 2.2 Les transformations spatio-temporelles de Duru-Kleinert

Après le succès de calcul de propagateur de l'oscillateur harmonique et de la particule libre, le formalisme des intégrales de chemins est resté coincé jusqu'à l'introduction en 1979.

Duru et Kleinert ont élaboré une transformation spatio-temporelle appelée la transformation de Duru-Kleinert [5]. Cette technique a permis de résoudre plusieurs problèmes non relativiste comme le problème de l'atome d'hydrogène. Ils ont pu ainsi ramener le problème coulombien dans  $\mathfrak{R}^3$  à celui d'un oscillateur harmonique dans  $\mathfrak{R}^4$ , dont le propagateur est connu exactement. Nous notons qu'il y a deux types de transformation temporelle :

$\implies$  Transformation globale du temps : transforme le paramètre temps  $t$  en un nouveau paramètre  $\tau$ , où  $t$  s'écrit en fonction de  $\tau$  comme suit :

$$t \longrightarrow g(\tau) \longrightarrow \tau = g^{-1}(t) \quad (2.1)$$

$\implies$  Transformation locale du temps : est une transformation du temps dépendant de la position

$$d\tau = f[q(t)] dt \quad (2.2)$$

Ces deux transformations sont les plus utilisées seulement lorsqu'elles sont combinées avec une transformation de coordonnées appropriée [13].

### 2.2.1 Transformation locale du temps en mécanique classique

La transformation locale du temps est utilisée en mécanique classique dans le cas des forces centrales (force de gravitation). Le principe vibrationnel  $\delta S = 0$ , conduit en coordonnées polaires à deux équations :

$$m\ddot{r} - \frac{\ell^2}{mr^3} + \frac{dV}{dr} = 0, \quad (2.3)$$

Et

$$mr^2\dot{\theta} = \ell = cst. \quad (2.4)$$

L'équation (2.4) présente la conservation de moment orbital  $\langle \ell \rangle$ , alors que l'équation (2.3) exprime la conservation de l'énergie total  $\langle E \rangle$ . Après l'intégration de l'équation (2.3) on obtient :

$$\frac{1}{2}m\dot{r}^2 + \frac{\ell^2}{2mr^2} + V(r) = E = cst. \quad (2.5)$$

Par l'intégration de (2.5), nous trouvons le chemin classique  $\langle r(t) \rangle$ .

On s'intéresse, souvent en mécanique classique au calcul de l'équation de l'orbite en fonction de  $r = f(\theta)$ . Ceci peut se réaliser en réécrivant l'équation (2.4) comme suit :

$$d\theta = \frac{\ell}{mr^2} dt, \quad (2.6)$$

On peut considérer l'équation (2.6) comme une transformation locale du temps et cette transformation devient plus intéressante encore lorsqu'elle est suivie de la transformation de coordonnée  $r \longrightarrow u = f(r)$  avec,  $u = \frac{1}{r}$ .

L'équation de l'orbite devient alors :

$$\frac{d^2u}{d\theta^2} + u = -\frac{m}{\ell^2} \frac{d}{du} [V(u)], \quad (2.7)$$

Dans le cas de la gravitation (problème de Kepler) :

$$V(r) = -\frac{K}{r} \implies V(u) = -Ku, \quad (2.8)$$

Alors, l'équation (2.7) devient :

$$\frac{d^2u}{d\theta^2} + u = m \frac{K}{\ell^2} = cst. \quad (2.9)$$

Cette équation n'est autre que celle d'un oscillateur harmonique de fréquence unité soumis à une force constante  $\{m \frac{K}{\ell^2}\}$ .

Ainsi, le problème de Kepler à été ramené à celui d'un oscillateur harmonique via une transformation locale de temps et une transformation locale des coordonnées.

### 2.2.2 Concept du Promotor

La fonction de Green est la transformée de Fourier du propagateur [14] :

$$G(\vec{q}'' , \vec{q}' ; E) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{iET}{\hbar}\right) K(\vec{q}'' , \vec{q}' ; T) dT, \quad (2.10)$$

Où encore :

$$G(\vec{q}'' , \vec{q}' ; E) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{\infty} P(\vec{q}'' , \vec{q}' ; T) dT. \quad (2.11)$$

Par identification :

$$P(\vec{q}'' , \vec{q}' ; T) = \exp\left(\frac{iET}{\hbar}\right) K(\vec{q}'' , \vec{q}' ; T), \quad (2.12)$$

Ce dernier est dit "promotor", s'écrit sous sa forme intégrale comme suit :

$$P(\vec{q}'' , \vec{q}' ; T) = \int \exp\left(\frac{iW}{\hbar}\right) \mathfrak{D}(\vec{q}(t)). \quad (2.13)$$

Où

$$W = \int Ldt + ET. \quad (2.14)$$

Avec  $T = t'' - t'$ .

L'évaluation du propagateur est souvent confrontée au problème de singularité, ce dernier à été surmonté par l'introduction de la méthode des transformations spatio-temporelles du Duru-Kleinert.

## 2.3 Expression générale du propagateur après l'introduction du double changement de variables

$$x \longrightarrow q \text{ et } t \longrightarrow s$$

Considérons le cas à une dimension ( $D = 1$ ).



Le propagateur de forme discrète s'écrit comme suit :

$$K(x'', x'; t'', t') = \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{\frac{N}{2}} \int \dots \int \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \sum_{j=1}^N S_j \right] \prod_{j=1}^{N-1} dx_j, \quad (2.15)$$

Où encore :

$$S_j = \frac{m}{2\varepsilon} (x_j - x_{j-1})^2 - \varepsilon V(x_j), \quad (2.16)$$

Dans ce qui suit, comment se transforme l'expression générale du propagateur avec les changement des variables  $x \longrightarrow q$  et  $t \longrightarrow s$ . Le terme représentant l'énergie cinétique de la particule, de masse  $m$ , dans un intervalle de temps infinitésimal  $\varepsilon$  est donné par :

$$\varepsilon T_j = \frac{m}{2} \frac{(x_j - x_{j-1})^2}{\varepsilon} = \frac{m}{2} \frac{(f(q_j) - f(q_{j-1}))^2}{\varepsilon}, \quad (2.17)$$

d'une manière explicite, le terme  $(x_j - x_{j-1})$ , apparaissant dans l'équation ci-dessus, s'écrit :

$$x_j - x_{j-1} = \Delta q_j f'(q_j) - \frac{(\Delta q_j)^2}{2!} f''(q_j) + \frac{(\Delta q_j)^3}{3!} f^{(3)}(q_j) + \dots \quad (2.18)$$

avec,  $\Delta q_j = q_j - q_{j-1}$

La notion du mid-point  $\tilde{q}_j$  donnée par :

$$\tilde{q}_j = \frac{1}{2}(q_j + q_{j-1}), \quad (2.19)$$

L'équation (2.18) se réduit à :

$$x_j - x_{j-1} = \Delta q_j \left[ f'(\tilde{q}_j) + \frac{1}{24} f^{(3)}(\tilde{q}_j) (\Delta q_j)^2 \right] \quad (2.20)$$

Il en résulte,

$$\varepsilon T_j = \frac{m(\Delta q_j)^2 f'^2(\tilde{q}_j)}{2\varepsilon} \left[ 1 + \frac{1}{12} (\Delta q_j)^2 \frac{f^{(3)}(\tilde{q}_j)}{f'(\tilde{q}_j)} \right]. \quad (2.21)$$

Par ailleurs, le terme de l'énergie potentiel  $V_j$  se transforme comme suit :

$$\varepsilon V(x_j) = \varepsilon V[f(\tilde{q}_j)] + 0 [\varepsilon^2]. \quad (2.22)$$

Où la nouvelle variable temps  $s$  est reliée à  $t$  par :

$$\frac{dt}{ds} = \left[ f'(q(t)) \right]^2. \quad (2.23)$$

Ce qui nous permet d'intégrer l'équation (2.23) et de la mettre sous la forme intégrale

$$t'' - t' = T = \int_0^{s''} ds f'^2(q) \quad (2.24)$$

Les deux paramètres infinitésimaux  $\varepsilon$  et  $\sigma_j$  correspondant respectivement à  $t$  et  $s$ , vérifiant l'équation :

$$\varepsilon = f'(q_j) f'(q_{j-1}) \sigma_j \quad (2.25)$$

Le développement de  $f'(q_j)$  et  $f'(q_{j-1})$  en série des puissances de  $\tilde{q}_j$  et  $\Delta q_j$  conduit à :

$$f'(q_j) f'(q_{j-1}) = f'^2(\tilde{q}_j) \left[ 1 + \frac{(\Delta q_j)^2}{4} \left( \frac{f_j'''}{f_j'} - \frac{f_j''^2}{f_j'^2} \right) \right], \quad (2.26)$$

En remplaçant dans l'équation (2.21), le paramètre  $\varepsilon$  par son expression, il vient :

$$\frac{(x_j - x_{j-1})^2}{2\varepsilon} = \frac{(\Delta q_j)^2}{2\sigma_j} + \frac{(\Delta q_j)^4}{8\sigma_j} \left[ \frac{f_j''^2}{f_j'^2} - \frac{2 f_j'''}{3 f_j'} \right], \quad (2.27)$$

Le terme exponentielle du propagateur est donnée par :

$$\prod_j \exp \left[ \frac{i}{\hbar} S_j \right] = \prod_j \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \left\{ m \frac{(\Delta q_j)^2}{2\sigma_j} + \frac{m(\Delta q_j)^4}{8\sigma_j} \lambda_j - \sigma_j f_j'^2 V(q_j) \right\} \right], \quad (2.28)$$

Avec :

$$\lambda_j = \left[ \frac{f_j''^2}{f_j'^2} - \frac{2 f_j'''}{3 f_j'} \right]. \quad (2.29)$$

Considérons, maintenant la mesure :

$$\prod_{j=1}^{N-1} dx_j = \prod_{j=1}^{N-1} f'(q_j) dq_j, \quad (2.30)$$

À une nouvelle forme pour la mesure :

$$\begin{aligned} \left[ \frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right]^{\frac{N}{2}} \prod_{j=1}^{N-1} dx_j &= \left[ f'(\tilde{q}') f'(\tilde{q}'') \right]^{-1/2} \prod_{j=1}^N \left[ \frac{m}{2\pi i \hbar \sigma_j} \right]^{1/2} \\ &\times \prod_{j=1}^{N-1} dq_j, \end{aligned} \quad (2.31)$$

Nous pouvons exploiter le fait que  $(\Delta q_j)$  et  $\sigma_j$  sont très petits devant l'unité pour approximer le terme exponentiel par :

$$\exp \left[ \frac{i}{\hbar} S_j \right] = \left[ 1 + \frac{i}{\hbar} \left\{ \frac{m(\Delta q_j)^4}{8\sigma_j} \lambda_j - \sigma_j f_j'^2 V_j \right\} \exp \left[ \frac{im(\Delta q_j)^2}{2\hbar \sigma_j} \right] \right], \quad (2.32)$$

Maintenant, en utilisant la technique de McLaughlin et Schulman [15], nous pouvons montrer que :

$$\begin{aligned} \int \prod_j^N \exp \left[ \frac{i}{\hbar} S_j \right] \prod_j^{N-1} dq_j &= \int \prod_j^{N-1} dq_j \\ &\times \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \left\{ \frac{m(\Delta q_j)^2}{2\sigma_j} - \sigma_j \left[ f_j'^2 V_j + \frac{3\hbar^2}{8m} \lambda_j \right] \right\} \right], \end{aligned} \quad (2.33)$$

Nous permet enfin de ramener le propagateur à la forme :

$$\begin{aligned} K(q'', q'; s'') &= \lim_{N \rightarrow \infty} [f'(q') f'(q'')]^{-1/2} \prod_j^N \left[ \frac{m}{2\pi i \hbar \sigma_j} \right]^{1/2} \prod_j^{N-1} dq_j \\ &\times \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \left\{ \frac{m(\Delta q_j)^2}{2\sigma_j} - \sigma_j \left[ f_j'^2 V_j + \frac{3\hbar^2}{8m} \lambda_j \right] \right\} \right]. \end{aligned} \quad (2.34)$$

## 2.4 Exemple d'application

Le but de notre travail est la détermination du potentiel transformé  $\tilde{V}(q)$ , sachant que ce dernier est donné par la forme :

$$\tilde{V}(q) = [f'(q)]^2 [V(f(q)) - E] + \frac{3}{8} \frac{\hbar^2 \lambda}{m} \quad (2.35)$$

Et

$$\lambda = \left( \frac{f''}{f'} \right)^2 - \frac{2}{3} \frac{f'''}{f'} \quad (2.36)$$

Soit la forme de potentiel  $V(r)$  donné par :

$$V(r) = V_0(e^{+\alpha r} - e^{-\alpha r})^2 \quad (2.37)$$

Où :  $V_0$  ,  $\alpha$  sont des constantes.

Maintenant, en utilisant les changements des variables suivantes :

$$r \equiv f(q) = -\frac{2}{\alpha} \ln q; \quad dt = [f'(q)]^2 ds; \quad (2.38)$$

Nous trouvons :

$$f' = -\frac{2}{\alpha q}, \quad f'' = \frac{2}{\alpha q^2}, \quad f''' = -\frac{4}{\alpha q^3} \quad (2.39)$$

Et

$$ds = \frac{\alpha^2 q^2}{4}, \quad \text{et } \lambda = -\frac{1}{3q^2} \quad (2.40)$$

La substitution de ces valeurs dans l'expression du potentiel transformé donne :

$$\tilde{V}(q) = \frac{4}{\alpha^2 q^2} \left[ V_0 (q^{-2} - q^2)^2 - E \right] + \frac{3 \hbar^2}{8 m} \left\{ -\frac{1}{3q^2} \right\} \quad (2.41)$$

Où encore

$$\tilde{V}(q) = 4 \times \left[ \frac{V_0 q^{-4}}{\alpha^2 q^2} + \frac{V_0 q^4}{\alpha^2 q^2} - \frac{2V_0}{\alpha^2 q^2} - \frac{E}{\alpha^2 q^2} \right] - \frac{\hbar^2}{8mq^2} \quad (2.42)$$

Ce potentiel transformé est donné en fonction du nouveau paramètre  $q$ .

## 2.5 Structure du potentiel écranté de Kratzer

L'étude des potentiels complexes [16, 17] revêt une grande importance dans différents domaines de la physique. En physique nucléaire, un potentiel complexe est introduit dans l'interaction nucléon-nucléon [18].

Le potentiel de Kratzer est une combinaison du potentiel de coulomb et du potentiel carré inverse. En général ce potentiel est utilisé pour étudier la structure atomique et moléculaire [19, 20], il est donc joué un rôle important dans le domaine chimie quantique.

En mécanique quantique, les problèmes analytiques est résolubles sont limités [21]. Dans les systèmes quantiques le potentiel Kratzer est l'un des rares potentiels qui à existe une solution analytique exacte [22]. Les équations à potentielles de Kratzer dans l'espace commutatif a été étudiés dans ces références [23, 24, 25]

Pour rappel, le potentiel Ecranté de Kratzer s'écrit :

$$V_K(r) = -2D_e \left( \frac{A}{r} - \frac{B}{2r^2} \right) e^{-\alpha r}, \quad (2.43)$$

$$\text{Avec } \begin{cases} A \equiv r_e \\ B \equiv r_e^2 \end{cases}$$

Où  $D_e$  est le paramètre de la dissociation de l'énergie

$\alpha$  l'ordre de potentiel

$r_e$  la distance intermoléculaire

## 2.6 Fonction de Green et propagateur de Feynman

Le propagateur relatif au potentiel Ecranté de Kratzer entre deux points espace-temps  $(r', t')$  et  $(r'', t'')$  s'écrit comme :

$$K_l(r'', t''; r', t') = \lim_{n \rightarrow \infty} \left( \frac{m}{2i\pi\hbar\varepsilon} \right)^{1/2} \int \dots \int \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \sum_{j=1}^n S_j \right\} \prod_{j=1}^{n-1} dx_j. \quad (2.44)$$

D'où ;

$$S_j = \frac{m}{2\varepsilon} (r_j - r_{j-1})^2 - \varepsilon V_{eff}. \quad (2.45)$$

Avec :

$$\begin{cases} \Delta r_j = r_j - r_{j-1} \\ \varepsilon = \Delta t_j = t_j - t_{j-1} \end{cases} \quad , \text{ et } \begin{cases} t' = t_0 \\ t'' = t_N \end{cases}. \quad (2.46)$$

Où  $V_{eff}$  est donné par :

$$V_{eff} = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr_j r_{j-1}} + V_K(r), \quad (2.47)$$

avec  $V_K(r)$  donné par la relation (2.43).

En posant  $\alpha = 2\alpha'$ , l'équation (2.43) devient :

$$V_K(r) = -2D_e \left( \frac{A}{r} - \frac{B}{2r^2} \right) e^{-2\alpha'r} \quad (2.48)$$

Dans le but de ramener le problème des états "l" du potentiel du cas général à un problème simple des états "s", nous effectuons le changement de variable suivante :

$$e^{-2\alpha'r} = \frac{t}{t+1} \quad (2.49)$$

## 2.7 Approximation du terme centrifuge

Afin de surmonter le problème centrifuge, nous appliquons l'approximation relative au terme centrifuge suivante [26]

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \approx \frac{\alpha}{(1-e^{-\alpha r})} \approx \frac{2\alpha'}{(1-e^{-2\alpha'r})} \\ \frac{1}{r^2} \approx \frac{\alpha^2}{(1-e^{-\alpha r})^2} \approx \frac{4\alpha'^2}{(1-e^{-2\alpha'r})^2} \end{cases} \quad (2.50)$$

La substitution de (2.49) dans (2.50) donne :

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \approx \frac{2\alpha'}{(1-\frac{t}{t+1})} \approx 2\alpha'(t+1) \\ \frac{1}{r^2} \approx \frac{4\alpha'^2}{(1-\frac{t}{t+1})^2} \approx 4\alpha'^2(t+1)^2 \end{cases} \quad (2.51)$$

D'autre part, nous notons que le potentiel (2.48), n'est pas absolument dissoluble pour les états ( $\ell \neq 0$ ) dans le but de surmonter cette difficulté, nous utilisons pour le terme centrifuge, l'approximation de l'équation (2.51). Alors le potentiel (2.48) devient :

$$\begin{aligned} V_K(r) &= -2D_e \left( A \left( \frac{1}{r} \right) - \frac{B}{2} \left( \frac{1}{r^2} \right) \right) e^{-2\alpha'r} \\ &= -2D_e \left( 2\alpha' A (t+1) - 2\alpha'^2 B (t+1)^2 \right) \frac{t}{t+1} \\ &= 4D_e \alpha'^2 B t^2 + 4D_e \alpha' (\alpha' B - A) t \end{aligned} \quad (2.52)$$

La substitution de (2.51) et (2.52) dans (2.47) on aura :

$$V_{eff} = Mt^2 + Tt + N \quad (2.53)$$

Posons :

$$\begin{cases} M = 2\alpha'^2 \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{m} + 4D_e \alpha'^2 B \\ T = 4\alpha'^2 \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{m} + 4D_e \alpha' (\alpha' B - A) \\ N = 2\alpha'^2 \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{m} \end{cases} \quad (2.54)$$

Les fonctions hyperboliques déformées, définies pour la première fois par Arai [27] comme suit :

$$\begin{cases} \cosh_q(x) = \frac{1}{2} \{ \exp(x) + q \exp(-x) \} \\ \sinh_q(x) = \frac{1}{2} \{ \exp(x) - q \exp(-x) \} , \\ \tanh_q(x) = \frac{\sinh_q(x)}{\cosh_q(x)} \end{cases} \quad (2.55)$$

Où  $q$  est un paramètre réel.

Dans ce qui suit, nous pouvons écrire :

$$\coth(\alpha' r) = \frac{\cosh(\alpha' r)}{\sinh(\alpha' r)} = \frac{1 + e^{-2\alpha' r}}{1 - e^{-2\alpha' r}} = \frac{1 + \frac{t}{t+1}}{1 - \frac{t}{t+1}} = 2t + 1 \quad (2.56)$$

Ce qui donne

$$t = \frac{\coth(\alpha' r) - 1}{2} \quad (2.57)$$

La substitution de (2.57) dans (2.53) en obtient :

$$V_{eff} = \frac{M}{4} \coth^2(\alpha' r) + \left( \frac{T}{2} - \frac{M}{2} \right) \coth(\alpha' r) + \frac{M}{4} - \frac{T}{2} + N \quad (2.58)$$

En utilisant la relation suivante :

$$\coth^2(\alpha' r) = 1 + \frac{1}{\sinh^2(\alpha' r)} \quad (2.59)$$

Et en remplace (2.59) dans (2.58) en obtient :

$$V_{eff} = \left( \frac{T}{2} - \frac{M}{2} \right) \coth(\alpha' r) + \frac{M}{4} \frac{1}{\sinh^2(\alpha' r)} + \frac{M - T}{2} + N, \quad (2.60)$$

D'une manière condensée :

$$V_{eff} = -F \coth(\alpha' r) + \frac{R}{\sinh^2(\alpha' r)} + H, \quad (2.61)$$

Par identification entre (2.60) et (2.61) on trouve que :

$$\begin{cases} F = \frac{M-T}{2} \\ R = \frac{M}{4} \\ H = \frac{M-T}{2} + N \end{cases} \quad (2.62)$$

Où

$$\begin{cases} F = -\alpha'^2 \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{m} + 2D_e \alpha' A \\ R = \alpha'^2 \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m} + D_e \alpha'^2 B \\ H = \alpha'^2 \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{m} + 2D_e \alpha' A \end{cases} \quad (2.63)$$

Nous utilisons le changement suivant [28] :

$$\begin{cases} \sinh_q(\alpha' r) = \sqrt{q} \sinh(\alpha' y) \\ \cosh_q(\alpha' r) = \sqrt{q} \cosh(\alpha' y) \end{cases} \quad (2.64)$$

Où

$$r = y + \frac{1}{\alpha'} \ln(\sqrt{q}) \quad (2.65)$$

Dans ce cas  $q = 1$ , ceci conduit à :

$$V_{eff} = -F \coth(\alpha' y) + \frac{R}{\sinh^2(\alpha' y)} + H \quad (2.66)$$

## 2.8 Transformation Spatio-temporelle

Pour que cette étude devient plus accessible, on est besoin d'utiliser une double transformation d'espace-temps devrait être très utile pour reformuler l'intégrale de chemin en termes de problème simple à résoudre. Effectuons le changement de coordonnées de l'espace suivant :

$$r = f(q), \quad (2.67)$$

La transformation locale de temps est donnée par :

$$t \rightarrow s \Leftrightarrow dt = f'(q) ds, \quad (2.68)$$



avec :

$$f'^2(q) = \left(\frac{1}{\alpha'}\right)^2 \tanh^2(q). \quad (2.69)$$

On aura alors :

$$r = \left(\frac{1}{\alpha'}\right) \operatorname{arc} \coth [2 \coth^2(q) - 1] \quad (2.70)$$

Ces deux transformations, nous permettent de passer d'une forme de propagateur difficile à calculer, à un propagateur facile est connu.

Nous avons, par ailleurs, que la fonction de Green relative à un propagateur donné nous permet de tirer à partir des ses pôles le spectre des énergies, et les fonctions d'ondes correspondantes à partir des résidus aux pôles. Cette fonction est obtenue à partir de la transformé de Fourier du propagateur  $K_l(r'', r'; T)$  comme suit :

$$K_l(r'', r'; T) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} G(r'', r'; E) e^{-\frac{iET}{\hbar}} dE \quad (2.71)$$

La fonction de Green prend la forme suivante :

$$G(r'', r'; E) = \frac{i}{\hbar} [f'(q')f'(q'')]^{1/2} \int_0^{\infty} \widehat{K}_l(q'', q'; s'') ds''. \quad (2.72)$$

Avec

$$\widehat{K}_l(q'', q'; s'') = \int \mathfrak{D}q(s) \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \int_0^{s''} \left\{ \frac{m \cdot 2}{2} \dot{q}^2 - f'^2(q) [V(f(q)) - E] - \Delta V(q) \right\} ds \right]. \quad (2.73)$$

La correction quantique  $\Delta V$  est donné par :

$$\Delta V(q) = \frac{\hbar^2}{8m} \left\{ 3 \frac{[f_j''(q)]^2}{[f_j'(q)]^2} - 2 \frac{f_j'''(q)}{f_j'(q)} \right\}. \quad (2.74)$$

Après la dérivation de l'équation  $f(q)$  on obtient :

$$f'(q) = \frac{1}{\alpha' \coth q} \quad (2.75)$$

$$f''(q) = \frac{1}{\alpha'} \frac{[\coth^2 q - 1]}{\coth^2 q} \quad (2.76)$$

et

$$f'''(q) = -\frac{2}{\alpha'} \frac{[\coth^2 q - 1]}{\coth^3 q} \quad (2.77)$$

La correction quantique devient :

$$\Delta V(q) = \frac{\hbar^2}{8m} \left[ \frac{1}{\coth^2 q} + \frac{3}{\sinh^2 q} \right] \quad (2.78)$$

La transformation de coordonnées (2.70) conduit à une nouvelle expression du potentiel (2.66) :

$$V_{eff}(f(q)) = -F (2 \coth^2 q - 1) + 2R (2 \coth^2 q - 2) + H. \quad (2.79)$$

On multiplie (2.79) par  $f'^2(q)$  :

$$f'^2(q)V_{eff}(f(q)) = -\frac{(H+F)}{\alpha'^2 \coth^2 q} + \frac{4R}{\alpha'^2 \sinh^2 q} - \frac{(-H+F)}{\alpha'^2} \quad (2.80)$$

ainsi

$$f'^2(q) \{V_{eff}(f(q)) - E\} + \Delta V(q) = \frac{2m(E-H-F) + \frac{\hbar^2}{4}}{\alpha'^2 2m \coth^2 q} + \frac{8mR + \frac{3\hbar^2}{4}}{\alpha'^2 2m \sinh^2 q} - \frac{(E-H+F)}{\alpha'^2} \quad (2.81)$$

Le propagateur radial s'exprime comme :

$$\begin{aligned} \widehat{K}_l(q'', q'; s'') &= \exp \left[ \frac{i}{\hbar} s'' \frac{(E-H+F)}{\alpha'^2} \right] \\ &\times \int \mathfrak{D}q(s) \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \int_0^{s''} \left\{ \frac{m}{2} \dot{q}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\eta(\eta-1)}{\sinh^2 q} - \frac{\nu(\nu-1)}{\coth^2 q} \right] \right\} ds \right] \end{aligned} \quad (2.82)$$

Où encore :

$$\widehat{K}_l(q'', q'; s'') = \exp \left[ \frac{i}{\hbar} s'' \frac{(E-H+F)}{\alpha'^2} \right] K_l^{MPT}(q'', q'; s''). \quad (2.83)$$

avec

$$\eta = \frac{1}{2} \pm \sqrt{1 + \frac{8mR}{\alpha' \hbar^2}}, \quad (2.84)$$

Et

$$v = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{-2m(E - H - F)}{\alpha'^2 \hbar^2}}, \quad (2.85)$$

L'intégrale de chemin (2.83) est similaire à la mise à jour au potentiel de Pöschl-Teller modifiée, qui est un problème résolu et connu. Nous appliquons la notion de Frank et Wolf, la solution de l'intégrale de parcours lit  $2s = \eta(\eta - 1)$ ,  $2c = v(v - 1)$ , et en introduire les nombres  $k_1$  et  $k_2$  qui sont définis en fonction de  $c$  et  $s$ .

$$\begin{cases} k_1 = \frac{1}{2} [1 \pm (\frac{1}{4} - 2c)]^{1/2}, \\ k_2 = [1 \pm (\frac{1}{4} + 2s)]^{1/2} \end{cases}, \quad (2.86)$$

$K_l^{MPT}$  est le propagateur qui correspond au potentiel de Pöschl-Teller modifiée :

$$\begin{aligned} K_l^{MPT}(q'', q'; s'') &= \sum_{n=0}^{N_m} \exp(-is'' E_n) \chi_{n,l}^{(k_1, k_2)}(q'') \chi_{n,l}^{*(k_1, k_2)}(q') \\ &+ \int_0^\infty dK \exp\left(-is'' \frac{\hbar k^2}{2m}\right) \chi_K^{(k_1, k_2)}(q'') \chi_k^{*(k_1, k_2)}(q') \end{aligned} \quad (2.87)$$

tel que  $N_m$  est le nombre maximal des états.

$$0, 1, \dots, n \leq N_m \leq k_1 - k_2 - \frac{1}{2}$$

## 2.9 Spectre d'énergie et les fonctions d'ondes

Pour déterminer le spectre d'énergies et les fonctions d'ondes correspondantes, la fonction de Green nous donnera le spectre de l'énergie à partir de ses pôles et les fonctions d'ondes à partir des résidus aux pôles.

En substituant (2.87) dans (2.83) nous trouvons :

$$\begin{aligned} \widehat{K}_l(q'', q'; s'') &= \sum_{n=0}^{N_m} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} s'' \left[ \frac{(E - H + F)}{\alpha'^2} - E_n^{MPT} \right] \right\} \times \chi_{n,l}^{(k_1, k_2)}(q'') \chi_{n,l}^{*(k_1, k_2)}(q') \\ &\times \int_0^\infty dK \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} s'' \left[ \frac{(E - H + F)}{\alpha'^2} - \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \right] \right\} \times \chi_K^{(k_1, k_2)}(q'') \chi_K^{*(k_1, k_2)}(q') \end{aligned} \quad (2.88)$$

On remplace (2.88) dans (2.72), la fonction de Green devient :

$$G_l(r'', r'; E) = \sum_{n=0}^{N_m} \frac{\chi_{n,l}^{eff(k_1, k_2)}(r'') \chi_{n,l}^{eff*(k_1, k_2)}(r')}{E_{n,l}^{MR} - E} + \int_0^\infty dK \frac{\chi_{n,l}^{eff}(r'') \chi_{n,l}^{eff*}(r')}{\left( \frac{\hbar^2 K^2 \alpha'}{2m} \right) - F + H - E} \quad (2.89)$$

On introduit les valeurs  $k_1, k_2$  qui sont définis en fonction de  $s$

$$\begin{cases} k_1 = \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{1}{2} (s + 2n + 1) + \frac{2mF}{\hbar^2 \alpha'^2 (s + 2n + 1)} \right] \\ k_2 = \frac{1}{2} \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{8mR}{\hbar^2 \alpha'^2}} \right] \equiv \frac{1}{2} [1 + s] \end{cases}, \quad (2.90)$$

Maintenant, en considérant

$$u = \frac{1}{2} (1 - \coth(\alpha' r)). \quad (2.91)$$

En substituant ces valeurs de  $k_1$  et  $k_2$  dans (2.87) et (2.83), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \chi_{n,l}^{eff(k_1, k_2)}(r) &= \sqrt{\alpha'} N_n^{(k_1, k_2)} (1 - u)^{1/2 - k_1 + n} u^{k_1 - 1 - s/2 - n} \times {}_2F_1 \left( -n, 2k_1 - n - 1; s + 1; \frac{1}{1 - u} \right) \\ &= \left[ \frac{\alpha' (2k_1 - 1) n! \Gamma(2k_1 - n - 1)}{\Gamma(n + s + 1) \Gamma(2k_1 - s - n - 1)} \right]^{1/2} (1 - \exp(-2r))^{k_2} \\ &\times \exp \left\{ -2r \left[ k_1 - \frac{s}{2} - n - 1 \right] \right\} \times P_n^{(2k_1 - s - n - 2, s)} (1 - 2e^{-2r}). \end{aligned} \quad (2.92)$$

Donc, le spectre d'énergie est obtenu à partir des pôles :

$$E_{n,l}^{eff} = \alpha'^2 E_n^{MPT} - F + H, \quad (2.93)$$

Alors

$$E_{n,l}^{eff} = - \left[ \frac{\hbar^2 \alpha'^2 (s + 2n + 1)^2}{8m} + \frac{2mF^2}{\hbar^2 \alpha'^2 (s + 2n + 1)^2} \right] + H. \quad (2.94)$$

Cette expression représente le spectre d'énergie des états " $\ell$ ", elle sera utilisée dans le calcul des grandeurs thermodynamiques.

# Chapitre 3

## Les propriétés de la thermodynamiques pour les molécules diatomiques ( $LiH$ ) et ( $HCl$ )

### 3.1 Introduction

La thermodynamique est une branche de la physique qui étudie les systèmes **macroscopique** (c'est à dire constitués d'un grand nombre de particules) dans le cadre d'une approche énergétique. C'est une théorie qui s'applique à de nombreux systèmes et qui permet d'établir des relations très générales entre les coefficients décrivant les états de la matière.

La physique statistique donne une interprétation **microscopique** aux quantités étudiées en thermodynamique. Dans les cas simples, les postulats de la physique statistique permettent de retrouver, comprendre et interpréter les lois de la thermodynamique [29].

Dans ce chapitre, nous allons exposer les notions de base de la thermodynamique.

## 3.2 Variables thermodynamiques

Les variables thermodynamiques sont des quantités permettant de caractériser un système, comme la température  $T$ , la pression  $P$ , la masse  $m$ , le volume  $V$ , le potentiel chimique  $\mu$ , l'entropie  $S$

Les variables thermodynamique sont des grandeurs extensives où intensives.

► Grandeur extensive : Est une grandeur proportionnelle à la quantité de matière dans le système, c'est une grandeur additive comme la masse  $m$ , le volume  $V$

► Grandeur intensive : Est une grandeur indépendante de la quantité de matière comme la pression  $P$ , température  $T$

## 3.3 Notions générales sur la thermodynamique

### 3.3.1 Notion de température

La température est reliée au degré d'agitation moléculaire de la matière [30].

On peut définir plusieurs échelles de température, telles que l'échelle Celsius qui précède toute autre échelle.

$$T_e (K) = T_e ({}^{\circ}C) + 273, \quad (3.1)$$

Cette relation définit l'échelle de température absolue ( $K$ ) en Kelvin en fonction du Celsius.

Et l'échelle de Fahrenheit notée  ${}^{\circ}F$ , telles que

$$T_e ({}^{\circ}F) = 32 + \frac{9}{5}T_e ({}^{\circ}C) \quad (3.2)$$

Alors, cette relation définit l'échelle de température absolue ( ${}^{\circ}F$ ) en fonction du ( ${}^{\circ}C$ ).

### 3.3.2 Notion de chaleur

La chaleur notée  $Q$ , est l'énergie associée à la valeur ou au changement de la dynamique d'un système composé de corps microscopiques de par l'agissement des forces diverses [31].

### 3.3.3 Notion de pression

La pression est due aux nombreux chocs des atomes ou molécules de la matière sur les parois du récipient [32].

### 3.3.4 Notion de travail

Le travail est un transfert d'énergie qui provient du déplacement du point d'application d'une force exercée par le milieu extérieur sur le système thermodynamique [30] :

D'où le travail élémentaire est défini par la relation :

$$\Delta W = -PdV. \quad (3.3)$$

Pour une transformation finie entre l'état initial ( $V_1$ ) et l'état final ( $V_2$ ) ; la variation du travail est [32] :

$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} PdV. \quad (3.4)$$

## 3.4 Différents types de transformation réversibles

Les transformations réversible d'un système sont des transformations idéales, et dans les systèmes fermés, la masse de la matière peut subir différentes transformation de cette nature [32] :

★ Transformation isotherme : Elle s'effectue à température constante ( $T_e = cst$ ), avec :

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad (3.5)$$

★ Transformation isochore : Elle s'effectue à volume constante ( $V = cst$ ), avec

$$\frac{T_{e1}}{P_1} = \frac{T_{e2}}{P_2} \quad (3.6)$$



★ Transformation isobare : Elle s'effectue à pression constante ( $P = cst$ ), avec :

$$\frac{T_{e1}}{V_1} = \frac{T_{e2}}{V_2} \quad (3.7)$$

★ Transformation adiabatique : Une transformation adiabatique est une transformation au cours de laquelle le système n'échange pas de la chaleur avec le milieu extérieur ( $Q \neq 0$ ), donc :

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = Cte. \quad (3.8)$$

## 3.5 Principes de la thermodynamique

### 3.5.1 Principe zéro (équilibre thermique) de la thermodynamique

Deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième, sont en équilibre entre eux [32].

### 3.5.2 Première principe de la thermodynamique

Le premier principe de la thermodynamique postule qu'il existe une fonction des variables d'états extensive, appelée énergie totale, qui est conservative : sa variation est égale à l'énergie reçue par le système du milieu extérieur, sous forme de travail et de chaleur [30] :

$$dE_{tot} = \Delta W + \Delta Q. \quad (3.9)$$

### 3.5.3 Deuxième principe de la thermodynamique

Pour tout système, il existe une fonction d'état extensive  $S$  : L'entropie du système, qui satisfait les deux conditions suivantes [31] :

1) Principe d'évolution : Si le système est adiabatiquement fermé,  $S$  est une fonction monotone non décroissante du temps.

$$\dot{S}(t) = \frac{dS}{dt} = \Pi_S \geq 0. \quad (3.10)$$

2) Principe d'équilibre : Si le système est isolé,  $S$  tend vers un maximum fini dans le futur lointain. Ce principe est équivalent à : pour tout système isolé, l'énergie tend vers un minimum dans un futur lointain.

### 3.5.4 Troisième principe de la thermodynamique

Le 3<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique annonce que :

Au zéro absolue ( $0K$ ) l'entropie d'un cristal pur (solide de structure ordonnée) est nulle :

$$S_{0K} = 0 \quad (3.11)$$

Ce principe également appelé « hypothèse de Nernst » affirme qu'au  $0K$ , il règne un ordre parfait c.-à-d. : il n'y a aucune agitation thermique à cette température et le cristal est parfait [33].

## 3.6 Gaz parfait

Le gaz parfait est un modèle thermodynamique qui permet de décrire le comportement des gaz réels à basse pression. Ce modèle suppose que les particules du gaz sont suffisamment éloignées les unes des autres pour pouvoir négliger les interactions électrostatiques qui dépendent de la nature physico-chimique du gaz [33].

### 3.6.1 Hypothèse du gaz parfait (théorie cinétique) :

- ◆ Les atomes ou molécules sont assimilés à des masses ponctuelles ;
- ◆ Les molécules sont sans interaction entre elles ;
- ◆ La pression est due aux nombreux chocs des molécules sur les parois de l'enceinte.

### 3.6.2 Equation d'état d'un gaz parfait

Les variables d'états d'un gaz parfait sont :

- ♣ Le nombre de moles ( $n$ );
- ♣ La température thermodynamique  $T_e$  qu'on exprime en Kelvin ( $K$ ), ( $T_e(K) = \theta(^{\circ}C) + 273,15$ );
- ♣ Le volume  $V$ ;
- ♣ La pression  $P$ ;
- ♣ La constante des gaz parfaits  $R = 8.314 J.K^{-1}.mole^{-1}$ ;

Ces variables sont reliées entre elle par une équation d'état qu'on appelle « Loi de gaz parfait »

$$PV = nRT_e \quad (3.12)$$

## 3.7 Fonctions thermodynamiques

### 3.7.1 Fonction de partition

La fonction de partition en termes d'intégrale de chemins est définie comme étant la trace de l'opérateur d'évolution [34].

$$Q_{MQ}(t'', t') = tr(\hat{U}(t'', t')) = tr(\exp \left[ -i \frac{\hat{H}(t'' - t')}{\hbar} \right]).$$

C'est une fonction de température et d'autres paramètres comme : l'énergie totale, l'entropie, l'énergie libre, l'énergie interne. Elle est donnée par [35] :

$$Q = \sum_j \exp(-\beta E_j). \quad (3.13)$$

Où :  $\beta = \frac{1}{KT_e}$ , qu'on appellera abusivement température inverse.

$K$  : la constante de Boltzmann  $K = 1.380622110^{-16} erg/k^{\circ}$  et  $T_e$  est la température thermique.

### 3.7.2 Entropie

L'entropie est une quantité contenue dans un corps, qui peut s'écouler d'un corps vers un autre. Elle peut être créée (dans tout procédé irréversible) mais ne peut pas être détruite. L'entropie véhicule l'énergie dans les procédés thermiques [31].

L'entropie est définie par la relation suivante :

$$S = K \ln Q + KT_e \frac{\partial \ln Q}{\partial T_e}. \quad (3.14)$$

### 3.7.3 Energie interne

C'est une fonction d'état, elle peut être définie en chaque point d'une transformation dès qu'il existe un ensemble de variables permettant de décrire l'état du système. Donnée par [35] :

$$U = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}. \quad (3.15)$$

### 3.7.4 Enthalpie

La fonction enthalpie désignée par la lettre ( $H$ ) correspond à l'énergie totale d'un système thermodynamique. Elle comprend l'énergie interne ( $U$ ) du système, à laquelle est additionné le travail que ce système doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume. L'enthalpie est une potentielle thermodynamique. Il s'agit d'une fonction d'état qui est une grandeur extensive. L'enthalpie ( $H$ ) est définie par la relation suivante [32] :

$$H = U + PV. \quad (3.16)$$

### 3.7.5 Energie libre

L'énergie libre  $F$  est la transformation de Legendre de l'énergie interne du système qui remplace l'entropie par la température comme variable indépendante, soit [31].

$$F = U - TS. \quad (3.17)$$

Cette formule est donc valable pour une phase (en particulier élémentaire).

D'un autre côté, c'est une fonction d'état, reliée à la fonction de partition  $Q$  par la relation suivante [35] :

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Q. \quad (3.18)$$

### 3.7.6 Chaleur spécifique

La chaleur spécifique est sensible à tous les changements d'états car nouveaux degrés de libertés [36], est donnée par la relation suivante

$$C = -K\beta^2 \frac{\partial U}{\partial \beta}. \quad (3.19)$$

## 3.8 Molécules diatomiques

Molécules diatomiques : Constituées de deux atomes identiques ou différents (Ex :  $O_2$ ,  $CO_2$ ). Signalons qu'une molécule diatomique constituée [37] :

- ✠ De deux atomes identiques est dite **homonucléaire** (Ex :  $H_2$ ,  $N_2$ ,...).
- ✠ De deux atomes différents est dite **hétéronucléaire** (Ex :  $HCl$ ,  $LiH$ ,...).

Les atomes n'existent pas à l'état libre. Ils s'associent entre eux et constituent des édifices chimique. L'édifice chimique est un assemblage de particules telles que atomes (identique si le corps est simple, différents si le corps est composé) où ions, selon que le composé est moléculaire ou ionique [38].

Ex :  $H_2$ ;  $H_2O$ ;  $HCl$ ;  $LiH$ ;  $NaCl$ .

## 3.9 Représentation graphique des fonctions thermodynamiques pour ( $LiH$ ) et ( $HCl$ )

En calculant et en représentant les fonctions thermodynamiques pour les molécules hétéronucléaires l'hydruure de lithium ( $LiH$ ) et le chlorure d'hydrogène ( $HCl$ ). Pour cela, nous allons utilisé le logiciel Maple.

### 3.9. Représentation graphique des fonctions thermodynamiques pour (*LiH*) et (*HCl*) 49

En tenant :  $n = 0, 1, 2, \dots$ ,  $\lambda$  : où  $\lambda = 1, 5$  et  $10$  [26] est le nombre maximal des niveaux.

#### 3.9.1 Fonction de partition $Q$

Dans le cas de la statistique quantique et pour  $\ell = 0$ , la fonction de partition s'écrit alors comme :

$$Q = \sum_{n=0}^{\lambda} e^{-\beta E_n}, \quad \beta = (kT_e)^{-1}; \quad (3.20)$$

où  $E_n$  représente l'énergie donnée par l'équation (2.94), il en résulte pour le molécule (*LiH*) :

$$\begin{aligned} Q_{LiH} = & e^{\left(\frac{194.5525831}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{60.73798824}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{3.084071483}{T_e}\right)} \\ & + e^{\left(\frac{17.38965514}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{99.82422534}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{246.8893697}{T_e}\right)} \\ & + e^{\left(\frac{455.3848158}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{722.3784530}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{1045.179814}{T_e}\right)} \\ & + e^{\left(\frac{1421.316563}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{1848.513618}{T_e}\right)}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

De même, la fonction de partition sera donnée pour le (*HCl*) comme :

$$\begin{aligned} Q_{HCl} = & e^{\left(\frac{2334.844621}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{3223.716234}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{4239.582378}{T_e}\right)} \\ & + e^{\left(\frac{5377.147078}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{6631.527959}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{7998.218078}{T_e}\right)} \\ & + e^{\left(\frac{9473.051809}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{11052.17428}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{12732.01399}{T_e}\right)} \\ & + e^{\left(\frac{14509.25814}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{16380.83047}{T_e}\right)}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

**Représentation graphique :** On donne la fonction de partition en fonction de la température  $Q = Q(T_e)$ , pour les deux molécules diatomiques (*LiH*) et (*HCl*) :

### 3.9. Représentation graphique des fonctions thermodynamiques pour (*LiH*) et (*HCl*)

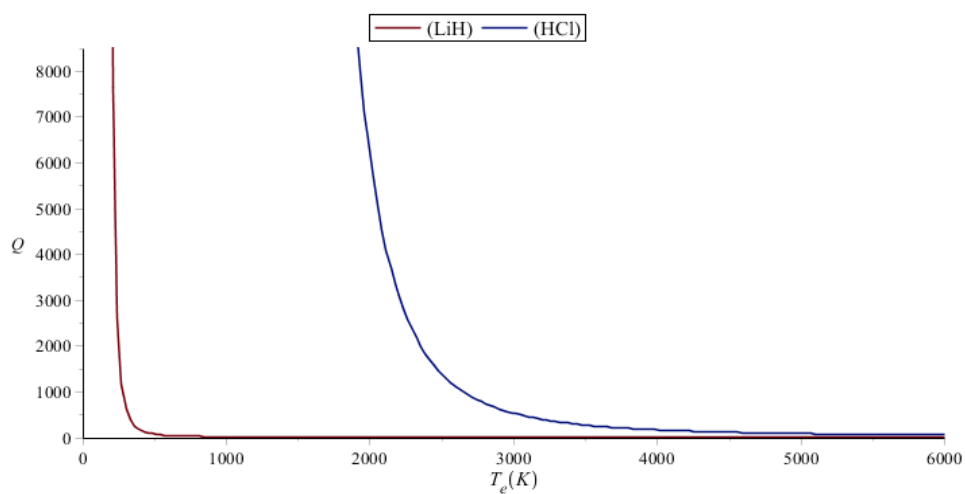


fig 3.1 : La fonction de partition  $Q$  en fonction de température  $T_e$  pour les deux molécules (*LiH*) et (*HCl*).

#### 3.9.2 Energie interne $U$ :

Cette fonction est donnée par :

$$U = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}, \quad (3.23)$$

### 3.9. Représentation graphique des fonctions thermodynamiques pour (*LiH*) et (*HCl*)

Pour le (*LiH*) :

$$\begin{aligned}
 U_{LiH} = & 1.38069000 \cdot 10^{(-23)} \cdot T_e^2 \left( - \frac{194.5525831 \cdot e^{\left(\frac{194.5525831}{T_e}\right)}}{T_e^2} \right. & (3.24) \\
 & - \frac{60.73798824 \cdot e^{\left(\frac{60.73798824}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{3.084071483 \cdot e^{\left(\frac{3.084071483}{T_e}\right)}}{T_e^2} \\
 & - \frac{17.38965514 \cdot e^{\left(\frac{17.38965514}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{99.82422534 \cdot e^{\left(\frac{99.82422534}{T_e}\right)}}{T_e^2} \\
 & - \frac{246.8893697 \cdot e^{\left(\frac{246.8893697}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{455.3848158 \cdot e^{\left(\frac{455.3848158}{T_e}\right)}}{T_e^2} \\
 & - \frac{722.3784530 \cdot e^{\left(\frac{722.3784530}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{1045.179814 \cdot e^{\left(\frac{1045.179814}{T_e}\right)}}{T_e^2} \\
 & \left. - \frac{1421.316563 \cdot e^{\left(\frac{1421.316563}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{1848.513618 \cdot e^{\left(\frac{1848.513618}{T_e}\right)}}{T_e^2} \right) / \\
 & \left( e^{\left(\frac{194.5525831}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{60.73798824}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{3.084071483}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{17.38965514}{T_e}\right)} \right. \\
 & + e^{\left(\frac{99.82422534}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{246.8893697}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{455.3848158}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{722.3784530}{T_e}\right)} \\
 & \left. + e^{\left(\frac{1045.179814}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{1421.316563}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{1848.513618}{T_e}\right)} \right)
 \end{aligned}$$

De même pour le (*HCl*) :

$$\begin{aligned}
 U_{HCl} = & 1.380649000 \cdot 10^{(-23)} \cdot T_e^2 \left( - \frac{2334.844621 \cdot e^{\left(\frac{2334.844621}{T_e}\right)}}{T_e^2} \right. & (3.25) \\
 & - \frac{3223.716234 \cdot e^{\left(\frac{3223.716234}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{4239.582378 \cdot e^{\left(\frac{4239.582378}{T_e}\right)}}{T_e^2} \\
 & - \frac{5377.147078 \cdot e^{\left(\frac{5377.147078}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{6631.527959 \cdot e^{\left(\frac{6631.527959}{T_e}\right)}}{T_e^2} \\
 & - \frac{7998.218078 \cdot e^{\left(\frac{7998.218078}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{9473.051809 \cdot e^{\left(\frac{9473.051809}{T_e}\right)}}{T_e^2} \\
 & - \frac{11052.17428 \cdot e^{\left(\frac{11052.17428}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{12732.01399 \cdot e^{\left(\frac{12732.01399}{T_e}\right)}}{T_e^2} \\
 & \left. - \frac{14509.25814 \cdot e^{\left(\frac{14509.25814}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{16380.83047 \cdot e^{\left(\frac{16380.83047}{T_e}\right)}}{T_e^2} \right) / \\
 & \left( e^{\left(\frac{2334.844621}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{3223.716234}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{4239.582378}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{5377.147078}{T_e}\right)} \right. \\
 & + e^{\left(\frac{6631.527959}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{7998.218078}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{9473.051809}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{11052.17428}{T_e}\right)} \\
 & \left. + e^{\left(\frac{12732.01399}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{14509.25814}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{16380.83047}{T_e}\right)} \right)
 \end{aligned}$$



### 3.9. Représentation graphique des fonctions thermodynamiques pour $(LiH)$ et $(HCl)$ 2

graphe :

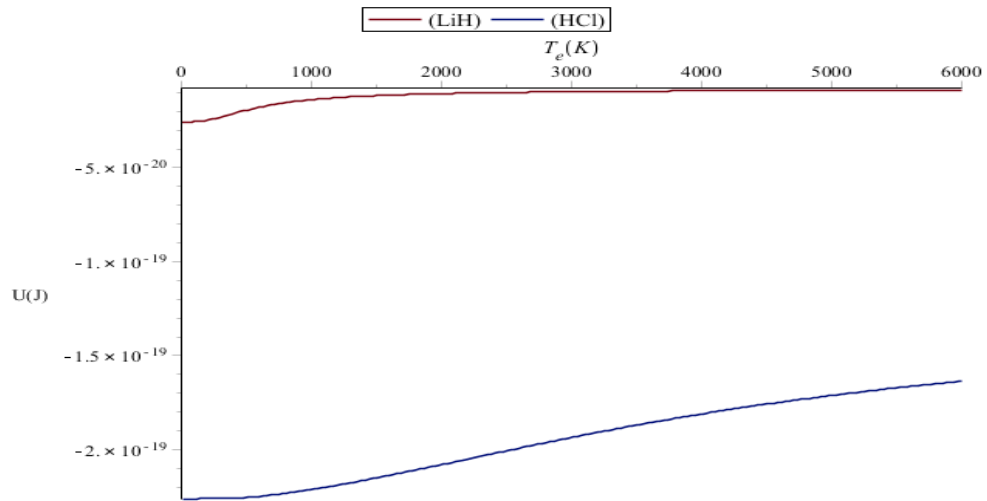


fig 3.2 : L'énergie interne  $U$  en fonction de température  $T_e$  pour les deux molécules  $(LiH)$  et  $(HCl)$ .

#### 3.9.3 Chaleur spécifique $C$ :

L'expression de cette fonction est :

$$C = \frac{\partial U}{\partial T_e}, \quad (3.26)$$

Son calcul donne

### 3.9. Représentation graphique des fonctions thermodynamiques pour (*LiH*) et (*HCl*)<sub>3</sub>

► pour (*LiH*) :

$$\begin{aligned}
 C_{LiH} = & 2.761298000 \cdot 10^{(-23)} \cdot T_e \left( - \frac{194.5225831 \cdot e^{\left(\frac{194.5225831}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{60.73798824 \cdot e^{\left(\frac{60.73798824}{T_e}\right)}}{T_e^2} \right. \\
 & - \frac{3.084071483 \cdot e^{\left(\frac{3.084071483}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{17.38975514 \cdot e^{\left(\frac{17.38975514}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{99.82422534 \cdot e^{\left(\frac{99.82422534}{T_e}\right)}}{T_e^2} \\
 & - \frac{246.8893697 \cdot e^{\left(\frac{246.8893697}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{455.3848158 \cdot e^{\left(\frac{455.3848158}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{722.3784530 \cdot e^{\left(\frac{722.3784530}{T_e}\right)}}{T_e^2} \\
 & \left. - \frac{1045.179814 \cdot e^{\left(\frac{1045.179814}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{1421.316563 \cdot e^{\left(\frac{1421.316563}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{1848.513618 \cdot e^{\left(\frac{1848.513618}{T_e}\right)}}{T_e^2} \right) / \\
 & \left( e^{\left(\frac{194.5525831}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{60.73798824}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{3.084071483}{T_e}\right)} + \dots + e^{\left(\frac{1848.513618}{T_e}\right)} \right) + 1.380649000 \cdot 10^{(-23)} \cdot T_e^2 \\
 & \left( \frac{389.1051662 \cdot e^{\left(\frac{194.5225831}{T_e}\right)}}{T_e^3} + \frac{37850.70759 \cdot e^{\left(\frac{194.5225831}{T_e}\right)}}{T_e^4} + \frac{121.4759765 \cdot e^{\left(\frac{60.73798824}{T_e}\right)}}{T_e^3} + \right. \\
 & \frac{3689.103215 \cdot e^{\left(\frac{60.73798824}{T_e}\right)}}{T_e^4} + \dots + \frac{60954.36087 \cdot e^{\left(\frac{246.8893697}{T_e}\right)}}{T_e^4} + \frac{910.7696316 \cdot e^{\left(\frac{455.3848158}{T_e}\right)}}{T_e^3} \\
 & + \frac{2.073753305 \cdot e^{\left(\frac{455.3848158}{T_e}\right)}}{T_e^4} + \frac{1444.756906 \cdot e^{\left(\frac{722.3784530}{T_e}\right)}}{T_e^3} + \frac{5.218306294 \cdot e^{\left(\frac{722.3784530}{T_e}\right)}}{T_e^4} \\
 & + \frac{2090.359628 \cdot e^{\left(\frac{1045.179814}{T_e}\right)}}{T_e^3} + \frac{1.092400844 \cdot 10^6 \cdot e^{\left(\frac{1045.179814}{T_e}\right)}}{T_e^4} + \frac{2842.633126 \cdot e^{\left(\frac{1421.316563}{T_e}\right)}}{T_e^3} \\
 & + \frac{2.020140772 \cdot 10^6 \cdot e^{\left(\frac{1421.316563}{T_e}\right)}}{T_e^4} + \frac{3697.027236 \cdot e^{\left(\frac{1848.513618}{T_e}\right)}}{T_e^3} + \\
 & \left. \frac{3.417002596 \cdot 10^6 \cdot e^{\left(\frac{1848.513618}{T_e}\right)}}{T_e^4} \right) / \left( e^{\left(\frac{194.5525831}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{60.73798824}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{3.084071483}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{17.38965514}{T_e}\right)} \right. \\
 & + \dots + e^{\left(\frac{722.3784530}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{1045.179814}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{1421.316563}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{1848.513618}{T_e}\right)} \left. \right) - 1.380649000 \cdot 10^{(-23)} \cdot T_e^2 \\
 & \left( - \frac{194.5225831 \cdot e^{\left(\frac{194.5225831}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{60.73798824 \cdot e^{\left(\frac{60.73798824}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{3.084071483 \cdot e^{\left(\frac{3.084071483}{T_e}\right)}}{T_e^2} \right. \\
 & \left. - \dots \right)^2 / \left( e^{\left(\frac{194.5525831}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{60.73798824}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{3.084071483}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{17.38965514}{T_e}\right)} + \dots + e^{\left(\frac{1848.513618}{T_e}\right)} \right)^2
 \end{aligned}
 \tag{3.27}$$

### 3.9. Représentation graphique des fonctions thermodynamiques pour (LiH) et (HCl) 54

► pour (HCl) :

$$\begin{aligned}
 C_{HCl} = & 2.761298000 \cdot 10^{(-23)} \cdot T_e \left( - \frac{2334.844621 \cdot e^{\left(\frac{2334.844621}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{3223.716234 \cdot e^{\left(\frac{3223.716234}{T_e}\right)}}{T_e^2} \right) \quad (3.28) \\
 & - \frac{4239.582378 \cdot e^{\left(\frac{4239.582378}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{5377.147078 \cdot e^{\left(\frac{5377.147078}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{6631.527959 \cdot e^{\left(\frac{6631.527959}{T_e}\right)}}{T_e^2} \\
 & - \frac{7998.218078 \cdot 10^7 \cdot e^{\left(\frac{7998.218078}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{9473.051809 \cdot e^{\left(\frac{9473.051809}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{11052.17428 \cdot e^{\left(\frac{11052.17428}{T_e}\right)}}{T_e^2} \\
 & - \frac{12732.01399 \cdot e^{\left(\frac{12732.01399}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{14509.25814 \cdot e^{\left(\frac{14509.25814}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{16380.83047 \cdot e^{\left(\frac{16380.83047}{T_e}\right)}}{T_e^2} \Big/ \\
 & \left( e^{\left(\frac{2334.844621}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{3223.716234}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{4239.582378}{T_e}\right)} + \dots + e^{\left(\frac{16380.83047}{T_e}\right)} \right) + 1.380649000 \cdot 10^{(-23)} \cdot T_e^2 \\
 & \left( \frac{4669.689242 \cdot e^{\left(\frac{2334.844621}{T_e}\right)}}{T_e^3} + \frac{5.451499404 \cdot 10^6 \cdot e^{\left(\frac{2334.844621}{T_e}\right)}}{T_e^4} + \frac{6447.432468 \cdot e^{\left(\frac{3223.716234}{T_e}\right)}}{T_e^3} \right. \\
 & \left. + \frac{1.039234636 \cdot 10^7 \cdot e^{\left(\frac{3223.716234}{T_e}\right)}}{T_e^4} + \dots + \frac{6.397149242 \cdot 10^7 \cdot e^{\left(\frac{7998.218078}{T_e}\right)}}{T_e^4} + \right. \\
 & \left. \frac{18946.10362 \cdot e^{\left(\frac{9473.051809}{T_e}\right)}}{T_e^3} + \frac{8.973871058 \cdot 10^7 \cdot e^{\left(\frac{9473.051809}{T_e}\right)}}{T_e^4} + \frac{22104.34856 \cdot e^{\left(\frac{11052.17428}{T_e}\right)}}{T_e^3} \right. \\
 & \left. + \frac{1.221505563 \cdot 10^8 \cdot e^{\left(\frac{11052.17428}{T_e}\right)}}{T_e^4} + \frac{25464.02798 \cdot e^{\left(\frac{12732.01399}{T_e}\right)}}{T_e^3} + \right. \\
 & \left. \frac{1.621041802 \cdot 10^8 \cdot e^{\left(\frac{12732.01399}{T_e}\right)}}{T_e^4} + \frac{29018.51628 \cdot e^{\left(\frac{14509.25814}{T_e}\right)}}{T_e^3} + \right. \\
 & \left. \frac{2.105185718 \cdot 10^8 \cdot e^{\left(\frac{14509.25814}{T_e}\right)}}{T_e^4} + \frac{32761.66094 \cdot e^{\left(\frac{16380.83047}{T_e}\right)}}{T_e^3} + \right. \\
 & \left. \frac{2.683316069 \cdot 10^8 \cdot e^{\left(\frac{16380.83047}{T_e}\right)}}{T_e^4} \right) / \left( e^{\left(\frac{2334.844621}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{3223.716234}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{4239.582378}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{5377.147078}{T_e}\right)} \right. \\
 & \left. + \dots + e^{\left(\frac{11052.17428}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{12732.01399}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{14509.25814}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{16380.83047}{T_e}\right)} \right) - 1.380649000 \cdot 10^{(-23)} \cdot T_e^2 \\
 & \left( - \frac{2334.844621 \cdot e^{\left(\frac{2334.844621}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{2332.716234 \cdot e^{\left(\frac{3223.716234}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{4239.582378 \cdot e^{\left(\frac{4239.582378}{T_e}\right)}}{T_e^2} \right. \\
 & \left. - \dots \right)^2 / \left( e^{\left(\frac{2334.844621}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{3223.716234}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{4239.582378}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{5377.147078}{T_e}\right)} + \dots + e^{\left(\frac{16380.83047}{T_e}\right)} \right)^2
 \end{aligned}$$

graphe :

### 3.9. Représentation graphique des fonctions thermodynamiques pour (*LiH*) et (*HCl*)

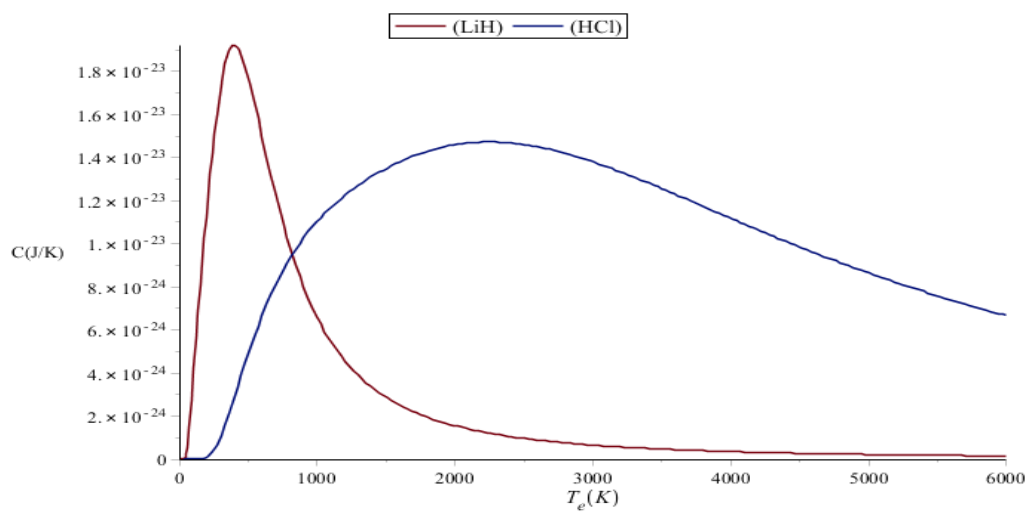


fig 3.3 : La chaleur spécifique  $C$  en fonction de température  $T_e$  pour les deux molécules (*LiH*) et (*HCl*).

#### 3.9.4 Entropie $S$ :

L'entropie  $S$  a pour expression :

$$S = k \ln Q + kT_e \frac{\partial \ln Q}{\partial T_e}, \quad (3.29)$$

### 3.9. Représentation graphique des fonctions thermodynamiques pour (*LiH*) et (*HCl*)<sup>6</sup>

⇒ pour (*LiH*) :

$$\begin{aligned}
 S_{LiH} = & 1.380649000 \cdot 10^{(-23)} \ln \left( e^{\left(\frac{194.5225831}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{60.73798824}{T_e}\right)} e^{\left(\frac{3.084071483}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{17.38965514}{T_e}\right)} + \right. & (3.30) \\
 & + e^{\left(\frac{99.82422534}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{246.8893697}{T_e}\right)} + + e^{\left(\frac{455.3848158}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{722.3784530}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{1045.179814}{T_e}\right)} + \\
 & + e^{\left(\frac{1421.316563}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{1848.513618}{T_e}\right)} \left. \right) + 1.380649000 \cdot 10^{(-23)} \cdot T_e \left( - \frac{194.5525831 \cdot e^{\left(\frac{194.5525831}{T_e}\right)}}{T_e^2} \right. \\
 & - \frac{60.73798824 \cdot e^{\left(\frac{60.73798824}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{3.084071483 \cdot e^{\left(\frac{3.084071483}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{17.38965514 \cdot e^{\left(\frac{17.38965514}{T_e}\right)}}{T_e^2} \\
 & - \frac{99.82422534 \cdot e^{\left(\frac{99.82422534}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{246.8893697 \cdot e^{\left(\frac{246.8893697}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{455.3848158 \cdot e^{\left(\frac{455.3848158}{T_e}\right)}}{T_e^2} \\
 & - \frac{722.3784530 \cdot e^{\left(\frac{722.3784530}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{1045.179814 \cdot e^{\left(\frac{1045.179814}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{1421.316563 \cdot e^{\left(\frac{1421.316563}{T_e}\right)}}{T_e^2} \\
 & - \frac{1848.513618 \cdot e^{\left(\frac{1848.513618}{T_e}\right)}}{T_e^2} \left. \right) / \left( e^{\left(\frac{194.5225831}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{60.73798824}{T_e}\right)} e^{\left(\frac{3.084071483}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{17.38965514}{T_e}\right)} + \right. \\
 & + e^{\left(\frac{99.82422534}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{246.8893697}{T_e}\right)} + + e^{\left(\frac{455.3848158}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{722.3784530}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{1045.179814}{T_e}\right)} + \\
 & \left. e^{\left(\frac{1421.316563}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{1848.513618}{T_e}\right)} \right)
 \end{aligned}$$

⇒ pour (*HCl*) :

$$\begin{aligned}
 S_{HCl} = & 1.380649000 \cdot 10^{(-23)} \ln \left( e^{\left(\frac{2334.844621}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{3223.716234}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{4239.582378}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{5377.147078}{T_e}\right)} + \right. & (3.31) \\
 & e^{\left(\frac{6631.527959}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{7998.218078}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{9473.051809}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{11052.17428}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{12732.01399}{T_e}\right)} \\
 & + e^{\left(\frac{14509.25814}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{16380.83047}{T_e}\right)} \left. \right) + 1.380649000 \cdot 10^{(-23)} \cdot T_e \left( - \frac{2334.844621 \cdot e^{\left(\frac{2334.844621}{T_e}\right)}}{T_e^2} \right. \\
 & - \frac{3223.716234 \cdot e^{\left(\frac{3223.716234}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{4239.582378 \cdot e^{\left(\frac{4239.582378}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{5377.147078 \cdot e^{\left(\frac{5377.147078}{T_e}\right)}}{T_e^2} \\
 & - \frac{6631.527959 \cdot e^{\left(\frac{6631.527959}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{7998.218078 \cdot e^{\left(\frac{7998.218078}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{9473.051809 \cdot e^{\left(\frac{9473.051809}{T_e}\right)}}{T_e^2} \\
 & - \frac{11052.17428 \cdot e^{\left(\frac{11052.17428}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{12732.01399 \cdot e^{\left(\frac{12732.01399}{T_e}\right)}}{T_e^2} - \frac{14509.25814 \cdot e^{\left(\frac{14509.25814}{T_e}\right)}}{T_e^2} \\
 & - \frac{16380.83047 \cdot e^{\left(\frac{16380.83047}{T_e}\right)}}{T_e^2} \left. \right) / \left( e^{\left(\frac{2334.844621}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{3223.716234}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{4239.582378}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{5377.147078}{T_e}\right)} + \right. \\
 & e^{\left(\frac{6631.527959}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{7998.218078}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{9473.051809}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{11052.17428}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{12732.01399}{T_e}\right)} + \\
 & \left. e^{\left(\frac{14509.25814}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{16380.83047}{T_e}\right)} \right)
 \end{aligned}$$

### 3.9. Représentation graphique des fonctions thermodynamiques pour (*LiH*) et (*HCl*) 7

**Le graphe :**

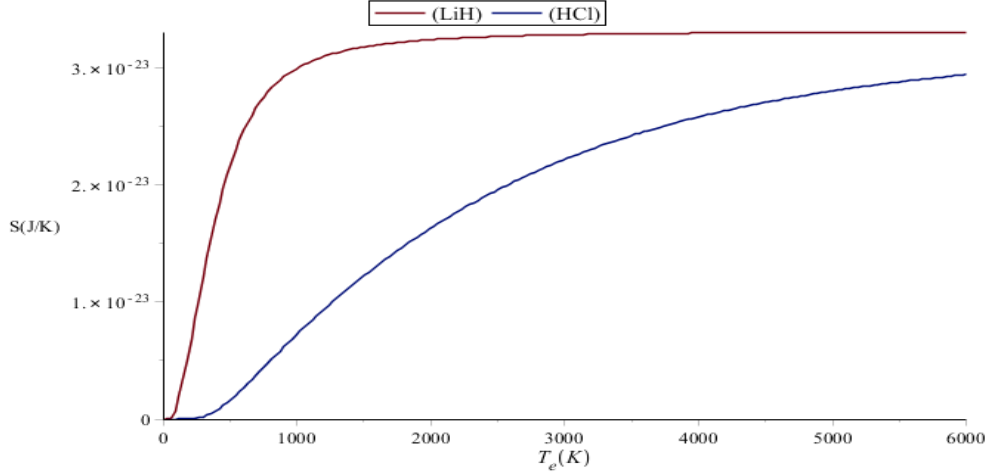


fig 3.4 : L'entropie  $S$  en fonction de température  $T_e$  pour les deux molécules (*LiH*) et (*HCl*).

#### 3.9.5 Energie libre $F$ :

Cette fonction est donnée par la relation suivante :

$$F = -kT_e \ln Q, \quad (3.32)$$

Ceci donne

► pour (*LiH*) :

$$F_{LiH} = -1.380649000 \cdot 10^{(-23)} \cdot T_e \cdot \ln \left( e^{\left(\frac{194.5525831}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{60.73798824}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{3.084071483}{T_e}\right)} \right) \quad (3.33)$$

$$e^{\left(\frac{17.38965514}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{99.82422534}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{246.8893697}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{455.3848158}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{722.3784530}{T_e}\right)} +$$

$$e^{\left(\frac{1045.179814}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{1421.316563}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{1848.513618}{T_e}\right)}$$

► pour (*HCl*) :

$$F_{HCl} = -1.380649000 \cdot 10^{(-23)} \cdot T_e \cdot \ln \left( e^{\left(\frac{2334.844621}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{3223.716234}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{4239.582378}{T_e}\right)} \right) \quad (3.34)$$

$$e^{\left(\frac{5377.147078}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{6631.527959}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{7998.218078}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{9473.051809}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{11052.17428}{T_e}\right)} +$$

$$e^{\left(\frac{12732.01399}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{14509.25814}{T_e}\right)} + e^{\left(\frac{16380.83047}{T_e}\right)}$$

Le graphe :

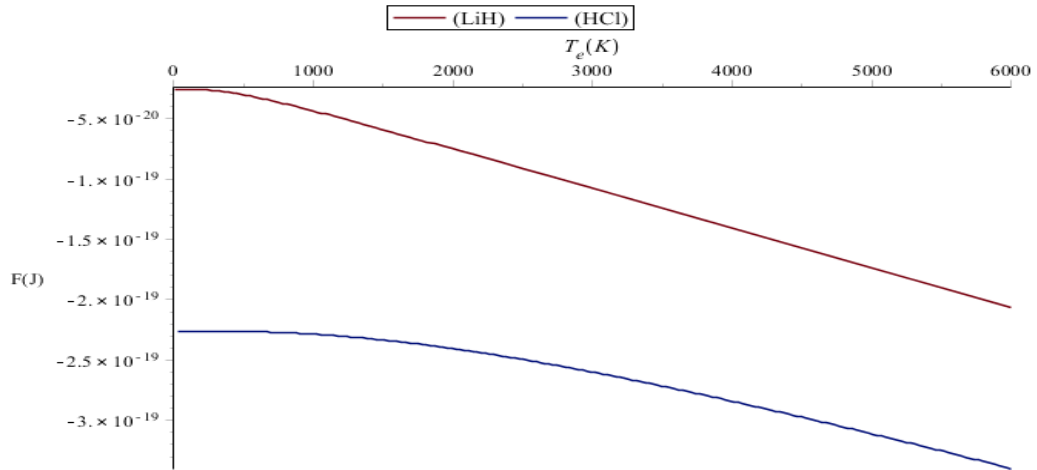


fig 3.5 : L'énergie libre  $F$  en fonction de température  $T_e$  pour les deux molécules ( $LiH$ ) et ( $HCl$ ).

### 3.10 Discussion des résultats

Le spectre d'énergie trouvé dans le deuxième chapitre a été utilisé pour calculer les grandeurs thermodynamiques pour les molécules hétéronucléaires l'hydruure de lithium ( $LiH$ ) et le chlorure d'hydrogène ( $HCl$ ) : la fonction de partition (3.20), l'énergie interne (3.23), la chaleur spécifique (3.26), l'entropie (3.29) et l'énergie libre (3.32).

Nous constatons que la fonction de partition commence par une valeur limite  $250K$  pour le ( $LiH$ ) ( $2000K$  pour le ( $HCl$ )), et diminue progressivement. L'énergie interne du ( $LiH$ ) est plus grande que celle du ( $HCl$ ), ceci est dû aux paramètres choisis de même pour l'énergie libre et l'entropie. Les graphes de la chaleur spécifique contient un max à  $T_e = 400K$  pour la molécule ( $LiH$ ) et  $T_e = 2200K$  pour la molécule ( $HCl$ ).

# Conclusion

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'utilisation de l'approche des intégrales de chemin de Feynman.

Nous avons déterminé le spectre d'énergie des états " $\ell$ ", ainsi que des fonctions d'ondes correspondantes pour le potentiel écranté de Kratzer et le calcul de ses grandeurs thermodynamiques. Pour ce faire, nous avons reformulé le potentiel écranté de Kratzer. Nous remarquons que ce dernier n'est pas exactement soluble pour les états " $\ell$ "  $\neq 0$ .

Nous avons adopté deux étapes dans nos calculs :

Première étape : en introduisant une approximation du terme centrifuge, celle-ci nous a permis de passer de la résolution d'un problème relatif aux états " $\ell$ " à celui de l'état " $s$ " ( $\ell = 0$ ).

L'autre étape est d'adapter une transformation spatio-temporelle de Duru-Kleinert. Cette dernière nous a permis de passer du propagateur relatif au potentiel similaire à Kratzer, à un propagateur de forme plus maniable c'est celui de Pöschl-Teller modifiée,

Dans le but de montrer l'efficacité de l'approximation qu'on a utilisée. Nous avons calculé les spectres d'énergie et les fonctions d'ondes normalisées associées au potentiel écranté de Kratzer pour différentes valeurs des paramètres du potentiel et des nombres quantiques  $n$  et  $\ell$ ,

Ensuite, nous avons calculé et tracé les fonctions thermodynamiques comme : la fonction de partition, l'énergie interne, la chaleur spécifique, l'énergie libre, ainsi que l'entropie en utilisant comme code de calcul le logiciel Maple.

Nous pouvons affirmer que ce formalisme peut être considéré comme étant un outil de travail très puissant et efficace pour trouver le propagateur associé aux plusieurs problèmes de la physique quantique, en particulier les problèmes non relativiste, et par lequel on



pourrait franchir les domaines de la physique les plus ardues.

# Bibliographie

- [1] Boutheldja Kadour Abderrahmane, *Mémoire de Magister*, Traitement des classes de potentiels anharmoniques par la théorie des perturbations variationnelles de Kleinert, Université de Saad Dahlab de Blida (2005).
- [2] R. P. Feynman, *Rev. Mod. Phys.* 20 . (1948) 367.
- [3] R. P. Feynman and Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals* (McGraw Hill, New York, 1965).
- [4] N.E Fahssi, Introduction aux méthode d'intégrale de chemin et applications, *Notes de cours Master : Physique mathématique*, Centre de Physique Mathématique (2010-2012).
- [5] I.H. Duru et H. Kleinert , *Phys . Lett.* B84 (1979) 185; *Fortschr. Phys.*30 (1982) 401.
- [6] C. Grosche et F. Steiner, *A table of Feynman path integrals*, (Springer, Berlin, Heidelberg, 1998).
- [7] F. Gibbert. *Intégrales de chemin et fentes de Young.* (2005), p.1-45.
- [8] H. Rider. *Quantum Field Theory* ( Cambridge University Press, 1988).
- [9] R. A. M. Dirac, *The Principles of quantum Mechanics* ( Oxford University Press, Oxford, 1958 ).
- [10] L. S. Schulman, *Technics and applications of path integrals* ( Wiley, New York, 1981).
- [11] T. Arenas, *T. D. de mécanique quantique*, Masson, (1976).
- [12] S. M. Ikhdaïr and R. Sever, *Ann. Phys.*18 (2009) 189.
- [13] D. C. Khandekar, S. V. Lawande et K. V. Bhagwat. *Path Integral Methods and their Applications*, ( World Scientific Publishing Co. Pte.Ltd, 1993).

- [14] L. Boudebza, Super-Integrabilité sur une hyperboloïde à deux dimensions, (Thèse de Magister, Université Mentouri Costantine, 2007).
- [15] D. C. Mc Laughlin and L. S. Schulman, Jour. Math. Phys. 12 (1971)2520.
- [16] W. Hauser and H. Feshbach, Phys. Rev. 87(1952)366.
- [17] D. F. Jackson, 'Nuclear reactions', Chapman and Hall London 1970. Voir également les références à l'intérieur.
- [18] R. Mezhoud, *Thèse de Doctorat*, Etude des états liés d'un potentiel complexe- Application aux atomes hadroniques, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (2008).
- [19] A. Kratzer, Z. Phys. 3 (1920) 289.
- [20] R.J. Le Roy and R.B. Bernstein, J. Chem. Phys. 52 (1970) 3869.
- [21] L.I. Schiff, Quantum Mechanics, 3rd ed., McGraw-Hill Book Co., New York (1968).
- [22] S.M. Ikhdaïr and R. Sever, Cent. Eur. J. Phys. 6 (2008) 697; S.M. Ikhdaïr and R. Sever, J Math Chem . 45, 1137 (2009); S.M. Ikhdaïr, R. Sever, J. Mol. Struct. :Theochem.806, 155 (2007); S.M. Ikhdaïr, R. Sever, J. Mol.
- [23] Struc. :Theochem.855, 13 (2008).
- [24] M.R. Setare and E. Karimi, Phys. Scr. 75 (2007) 90.
- [25] D. Bouaziz, Ann. Phys. 355 (2015) 269.
- [26] A.N. Ikot, U.S. Okorie, R. Sever, G.J. Rampho, Eur. Phys. J. Plus (2019) 134 : 386.
- [27] A. Arai, J. Math. Anal. Appl. 158 (1991) 63.
- [28] B. Azza, S. Hamzi, *Mémoire de Master*, Propriétés thermodynamique des molécules diatomique soumise à un potentiel de Manning-Rosen, Université de Djilali Bou-naama de Khemis Miliana(2018).
- [29] Éric Brunet ,Thierrey Hocquet, Xavier Leyronas, Cours de Thermodynamique, Université des sciences Sorbonne, (13.02.2019).
- [30] F. Doumenc, (2008-2009), Elements de thermodynamique et thermique :// www.fast.u-psud.fr, (27.12.2017).
- [31] Jean-eloi.lombard, (17 juillet 2007), Résumé de Thermodynamique I, Academia\_files<Public<lombardf.com, (19.03.2018).

- 
- [32] R.OUARGLI-SAKER, Cours de la thermodynamique, Université des Sciences et de la Technologie D'Oran «MOHAMED BOUDIAF », 2015-2016.
- [33] Rouibah-Messaoudene Karime, Cours de Thermodynamique (chimie II ), Université Mohammed Seddik Ben Yahia Jijel, (2017-2018).
- [34] H. Kleinert, Path integrals in Quantum Mechanics, Statistic, Polymer Physics, and Financial Markets. 3<sup>rd</sup> Edition (World Scientific, Singapore, 2004).
- [35] X.Q.Song, C.W.Wong, C.S.Jia, Chemical physics letters 673 (2017) 50-55.
- [36] F. L. Bertrand, La chaleur spécifique du formalisme à la mesure, [www.neel.cnrs.fr](http://www.neel.cnrs.fr), (14.12.2010).
- [37] Kahina KOUACHI, Cours de chimie avec exercices, Université ABDERAHMANE MIRA Béjaia.
- [38] A. Taïbi, K. Moussaoui, Chimie Minerale (Module COA), Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene(1983).